JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

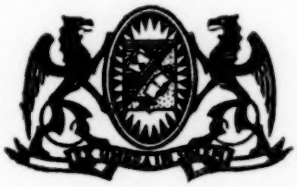
VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, A. DARAPSKY, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 116



1 9 2 7

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 116

(Neue Folge)

Erstes und zweites Heft

(Mai 1927)

Seite

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Chinazolone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden. II. (Nach Versuchen von Alfred Siller) 1

Gustav Heller und Alfred Siller: Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminobenzhydrazid . . 9

Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger u. Cl. Eicker: Über den Konstitutionsbeweis des 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyds und des 2,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyds, sowie über einige zur Charakterisierung dienende Derivate dieser Körper . 17

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Anna Becker: Über die Einwirkung von Bromcyclohexan auf Arylhydrazine. II 34

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch: Über den Zerfall des Phenylhydrazins in Gegenwart seiner Salze 39

M. F. M.

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Lemberg (Lwów).

Leszek Hozer und Stephan von Niementowski(†): Über die Synthese und Derivate der Acridinsäure . 43

D. Balarew: Bemerkung zu der Arbeit von H. B. Baker: Zustandsveränderungen von Substanzen beim Trocknen 57

F. Chemnitius: Zur Darstellung des Physostigmins . . . 59

Drittes bis siebentes Heft

(Mai 1927)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und K. Bähr: Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe. X: Über Alkyl-, Allyl- und Chlor-pyrazole 65

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

185. Alfred Bertho: Zur Kenntnis des Triazensystems. Über die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Carbonazidokörper 101

Mitteilung aus dem Institut für Physikal. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe.

G. Bredig und K. Siebenmann: Zur Säuregradbestimmung im Weine mit Diazoessigester 118

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

August Darapsky: Über N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon und über N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure. (Nach Versuchen von Julius van der Beck) . . 129

August Klages: Über synthetische Bitterstoffe aus der Gruppe der Saccharin-aryl-sulfonylimide. (Experimentell bearbeitet von Ernst Sturm und Joachim Weniger) 163

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

186. Ernst Müller: Über Thioacetaldehyd. (Nach Versuchen von G. Schiller) 175

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

187. R. Stollé: Über die Curtiussche Umlagerung bei Carbaminsäureaziden: Bildung von Indazolonen und dimolekularen Carbonylhydrazinen. (Nach Versuchen von N. Nieland und M. Merkle) 192

Max Trautz und Elisabeth Triebel: Pykno-Monometrie. Eine neue Methode zur Messung von Dampfdichten, Dampfdrucken und Flüssigkeitsdichten 205

Achtes und neuntes Heft

(Juli 1927)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i/Pr.

Hans Meerwein: Über die Erscheinung der Ring–Ketten-Tautomerie bei δ-Aldehydsäuren und δ-Ketonaldehyden. (Nach Versuchen von H. Bräke, W. Komant und H. Morschel) 229

F. Chemnitius: Über die Technik der Atropindarstellung . 276

F. Chemnitius: Über die Darstellung des Cocains . . . 285

Richard Anschütz: Ein einfacher Apparat zur Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte 291

Zehntes bis zwölftes Heft

(August 1927)

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie und aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

C. Weygand: Über die Salzbildung von 1,3-Diketonen. II. Mitteilung: Alkali- und Erdalkalisalze des Benzoylacetons. Experimentell bearbeitet mit H. Forkel . 293

F. W. Klingstedt und E. Sundström: Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung des Thymols . . . 307

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese eines neuen Resorcylaldehyds 314

Seite

F. Mauthner: Über eine neue Synthese des Acetopiperons 321

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Joseph Loevenich und Arnold Loeser: Kondensationen von 2-Nitrofluoren mit aromatischen Aldehyden 325

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Pharmakognost. Instituts der Universität Wien.

Erhard Glaser und Erwin Tramer: Über neue Kondensationsprodukte des Vanillins und des Salicylaldehyds mit Aceton und über den Mechanismus dieser Kondensationen 331

Berichtigungen 346

Autorenregister 347

Sachregister 351

Formelregister 361

Seite
321
325
331
346
347
351
361

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Chinazolone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden. II

Von

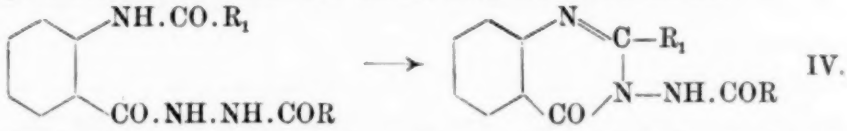
Gustav Heller

(Nach Versuchen von **Alfred Siller**)

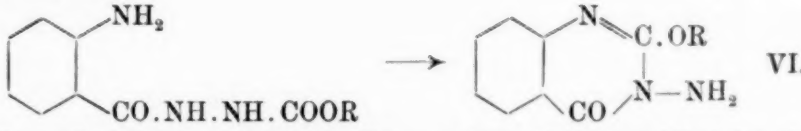
(Eingegangen am 11. April 1927)

Wie früher[1]) gezeigt wurde, tritt bei der Acylierung des o-Aminobenzhydrazids die erste Acylgruppe in den Hydrazinrest ein. Beim Erhitzen erfolgt Kondensation zu Chinazolonen, wobei der Acylrest wandert.

Wird in das Hydrazid eine zweite Acylgruppe eingeführt, so unterbleibt bei der Kondensation die Wanderung und es erfolgt Zusammenschluß im Sinne folgenden Schemas:



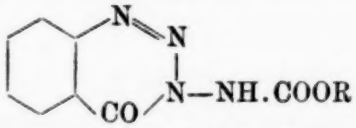
Es ist dann untersucht worden, wie die Verhältnisse sich bei der Einführung der Carbalkoxygruppe mittels Chlorkohlensäureester gestalteten, da man bei analoger Reaktion die sonst nicht zugänglichen Alkoxychinazolone in folgender Weise erhalten müßte:



Zunächst konnte festgestellt werden, daß der Eintritt des Carbalkoxyls normal erfolgt, wobei also die Hydrazingruppe

[1]) Dies Journ. [2] **111**, 36 (1925).

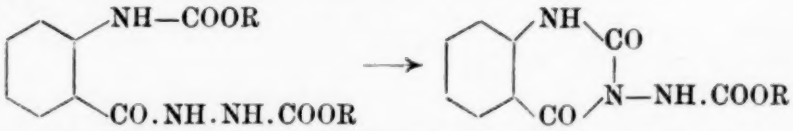
substituiert wird[1]) (diese Verbindungen gehen mit salpetriger Säure in Azimide VII über). Es zeigte sich dann aber, daß

VII. 

beim Erhitzen dieser Substanzen behufs Kondensation nicht Wasser, sondern Alkohol abgespalten wird; da die entstehenden Verbindungen sich mit 3-Aminobenzoylenharnstoff[2]) identisch erwiesen, so war damit zugleich festgestellt, daß die Reaktion auch unter Wanderung des eingeführten Restes stattfindet, also in folgender Weise:

V. VIII.

In dieser Art verlief die Kondensation mit Chlorkohlensäuremethyl- und -äthylester und auch bei Einführung zweier Reste, also in folgendem Sinne:

IX.  X.

wobei die 3-Carbalkoxybenzoylenharnstoffe entstanden. Der Ringschluß ging in diesen Fällen sehr leicht, schon beim Umkrystallisieren der reinen Substanzen aus heißem Wasser, vor sich.

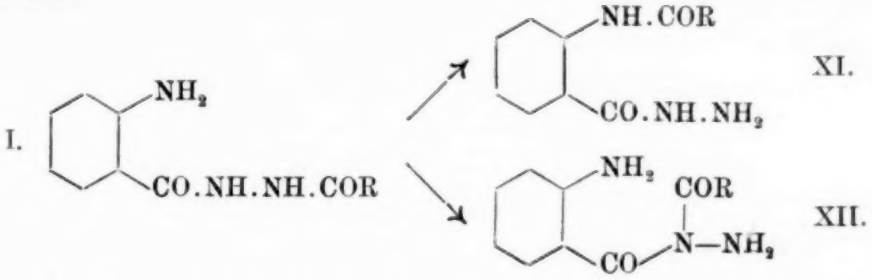
Es wurde dann noch untersucht, wie die Kondensation verliefe, wenn neben einer Carbalkoxygruppe Acetyl oder Benzoyl vorhanden war. Wird Acetyl zuerst, also in die Hydrazingruppe eingeführt und dann der andere Rest, der also in die am Kern sitzende NH_2-Gruppe eingreift, so erfolgt beim Erhitzen Alkoholabspaltung bei der Chinazolonbildung, es entstehen also Substanzen von dem Typus X; erfolgt aber die Einführung der beiden Reste in umgekehrter Reihenfolge, wobei die Acetylgruppe in NH_2 des Kernes eintritt, so spaltet

[1]) Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf o-Aminobenzhydrazid bildete sich einmal eine Substanz von abweichenden Eigenschaften, deren Konstitution dahingestellt bleiben muß, da sie nicht wieder erhalten wurde.

[2]) Kunckell, Ber. **43**, 1021 (1910).

sich bei der Kondensation Wasser ab und es bilden sich 3-Alkoxaminochinazolone. Wurde statt Acetyl Benzoyl eingeführt, so geht die Reaktion nicht mehr durchsichtig von statten, da infolge der höheren Schmelzpunkte andere Kondensationen stattfinden.

Nicht berührt worden ist bisher die Frage, wie die Wanderung des zuerst eingeführten Acylrestes erfolgt, da offenbar sowohl aus XI wie auch aus XII dasselbe Kondensationsprodukt entsteht.



Der Übergang von I in XI ist aber deshalb im allgemeinen wohl anzunehmen, weil nach M. Busch in manchen Fällen primär die Bildung von Substanzen mit substituierter Imidogruppe erfolgt, die dann durch Energiezufuhr unter Wanderung des Restes an die Aminogruppe des Hydrazids sich isomerisieren. Die umgekehrte Wanderung in diesem Falle ist daher wenig wahrscheinlich. Andererseits können die Monoacylkörper nicht die Formel XII besitzen, da sie mit salpetriger Säure in Azimide übergehen, deren Formel feststeht und nach Eintritt des zweiten Restes, der erwiesenermaßen in die am Kern befindliche NH_2-Gruppe eingreift, die entstehenden Substanzen in der Mehrzahl keine ausgesprochen basischen Eigenschaften mehr besitzen. Auch konnte der Eintritt von drei Acylresten bisher nicht beobachtet werden.

Beschreibung der Versuche

o-Aminobenzcarbomethoxyhydrazid (V)

3,2 g o-Aminobenzhydrazid wurden in 10 g Alkohol unter Erwärmen gelöst und bei 50—60° 2 g chlorkohlensaures Methyl zugefügt. Die Umsetzung geht rasch von statten; nach dem Abkühlen wird das entstandene salzsaure Aminobenzcarbomethoxyhydrazid mit 25 g Äther ausgefällt, 3,7 g (71% d. Th.).

Aus dem Filtrat erhält man durch Eindampfen o-Carbomethoxaminobenzcarbomethoxyhydrazid (0,9 g).

Das salzsaure Salz wird durch Lösen in Alkohol und Zugabe von Benzol gereinigt. Schmp. 230° u. Zers.

0,1587 g gaben 23,9 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3N_3Cl$:		Gefunden:
N	17,07	17,25 %

Die aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumacetat abgeschiedene Verbindung ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus Benzol in Blättchen vom Schmp. 121,5°.

3,614 mg gaben 0,651 ccm N bei 23° und 761 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	20,10	20,23 %

3-Carbomethoxaminobenzazimid (VII)

Man löst 2,5 g salzsaures Aminobenzcarbomethoxyhydrazid in 15 g Wasser und versetzt unter Kühlung mit 0,72 g Natriumnitrit in 10 g Wasser. Der entstandene Niederschlag (1,9 g = 65 % der Theorie) ist ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 149°.

3,571 mg gaben 0,825 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_3N_4$:		Gefunden:
N	25,45	25,70 %

Durch einstündiges Erhitzen mit Natronlauge erfolgt Spaltung unter Bildung von o-Azidobenzoesäure.

Überführung des o-Aminobenzcarbomethoxyhydrazids in 3-Amino-2,4-diketotetrahydrochinazolin (3-Aminobenzoylenharnstoff) (VIII)

1,5 g Substanz wurden im Ölbade 2 Stunden auf 180—200° erhitzt. Die Schmelze entwickelt bei 180° Gasbläschen und erstarrt schließlich bei 200°. Man löst in Natronlauge und fällt mit CO_2. 0,1 g (70 % der Theorie). Die Substanz ist schwer löslich, leichter in heißem Eisessig und Alkohol; sie wird mit Benzol ausgekocht und dann aus Eisessig krystallisiert. Schmp. 284°. Ist auch in verdünnten Mineralsäuren löslich.

3,96 mg gaben 0,835 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_3$:		Gefunden:
N	23,73	23,63 %

Die Substanz ist identisch mit dem von Kunckell[1]) dargestellten 3-Aminobenzoylenharnstoff.

o-Carbomethoxaminobenzcarbomethoxyhydrazid (IX)

Als 3,2 g gepulvertes o-Aminobenzhydrazid in Wasser suspendiert und mit 4 g Chlorkohlensäureester geschüttelt wurden, ging die Substanz unter Erwärmung in Lösung, worauf sich das gebildete Carbomethoxaminobenzcarbomethoxyhydrazid abschied. Aus 170 ccm Wasser erhielt man Nadeln vom Schmp. 154° u. Zers. 3,5 g (62 % der Theorie).

3,377 mg gaben 0,486 ccm N bei 24° und 751 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_5N_3$:		Gefunden:
N	15,73	15,84 %

Die Verbindung ist löslich in Natronlauge, merkbar in konzentrierter Salzsäure. Aus Toluol erhält man Krystalle, die infolge beginnender Kondensation schon bei 145° schmelzen.

3-Carbomethoxaminobenzoylenharnstoff (X)

Krystallisiert man 0,4 g reines Carbomethoxaminobenzcarbomethoxyhydrazid aus 15 g Wasser und einigen Tropfen Alkohol um, so scheidet sich 3-Carbomethoxaminobenzoylenharnstoff in Nadeln (0,25 g) aus. Dieselbe Substanz entsteht durch Erhitzen von 1 g der Ausgangsverbindung auf 180° bis zur Beendigung der Bläschenentwicklung. Man löst in Natronlauge und fällt mit CO_2. 0,62 g (70 % der Theorie).

Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig, Essigester, heißem Wasser löslich, sehr schwer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Salzsäure. Schmp. 240° u. Zers.

0,0964 g gaben 15,4 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4N_3$:		Gefunden:
N	17,87	17,76 %

Durch einstündiges Erhitzen mit Natronlauge auf dem Wasserbade wird die Substanz in 3-Aminobenzoylenharnstoff übergeführt.

Verbindung $C_{10}H_{13}O_3N_3$?

Die Lösung von 3 g o-Aminobenzhydrazid in 15 g Essigester wurde mit 2,16 g chlorkohlensaurem Äthyl versetzt. Die ausgeschiedene Substanz (3,7 g = 90 % der Theorie) war im

[1]) Kunckell, Ber. **43**, 1021 (1910).

allgemeinen leicht löslich und krystallisierte aus Essigester in Prismen vom Schmp. 240,5°. Die Lösungen zeigen blaurote Fluorescenz.

0,0946 g gaben 15,9 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:
N	18,83	18,83 %

Wäßrige Natronlauge löst die Verbindung auch beim Erwärmen nicht. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wurde salzsaures Aminobenzhydrazid regeneriert. Beim Erhitzen bis 270° erfolgte keine Kondensation. Die Substanz wurde nur einmal erhalten.

o-Aminobenzcarbäthoxyhydrazid

2,8 g o-Aminobenzhydrazid wurden in 10 g Alkohol heiß gelöst und bei 50—60° mit 2 g chlorkohlensaurem Äther versetzt. Das mit Äther ausgefällte salzsaure Salz (4,1 g = 85 % der Theorie) schmilzt bei 220° u. Zers. Die mit Natriumacetat erhaltene Base krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 117°.

0,1023 g gaben 17,15 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:
N	18,83	18,99 %

Durch Erhitzen auf 180—200° geht die Substanz in 3-Aminobenzoylenharnstoff über.

3-Carbäthoxaminobenzazimid

Wird wie die Methoxyverbindung erhalten, krystallisiert aus Wasser, Schmp. 147°.

3,966 mg gaben 0,855 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3N_4$:		Gefunden:
N	23,93	23,85 %

Geht beim Erwärmen mit Natronlauge in o-Azidobenzoesäure über.

o-Carbäthoxaminobenzcarbäthoxyhydrazid

Die Darstellung erfolgte in wäßriger Suspension durch Schütteln mit Chlorkohlensäureester wie oben. Aus Wasser krystallisiert die Substanz, schmilzt bei 138° und ist im allgemeinen leicht löslich.

0,1129 g gaben 14,35 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_5N_3$:		Gefunden:
N	14,24	14,48 %

3-Carbäthoxaminobenzoylenharnstoff

Reines Carbäthoxaminobenzcarbäthoxyhydrazid geht durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol in 3-Carbäthoxaminobenzoylenharnstoff über, ebenso durch Erhitzen auf 180° bis zur Beendigung der Bläschenentwicklung. Man löst in Alkali und fällt mit Kohlensäure (0,8 g = 80% der Theorie). Die Verbindung löst sich in Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol und krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 227° u. Zers.

0,1186 g gaben 0,2306 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
0,0798 g „ 11,93 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
C	53,01	53,03 %
H	4,4	4,6 „
N	16,86	16,79 „

Durch Erhitzen der alkalischen Lösung auf dem Wasserbade bildet sich 3-Aminobenzoylenharnstoff. Schmilzt man 3-Carbomethoxy- oder Carbäthoxaminobenzoylenharnstoff und erhitzt auf 240°, so bildet sich unter lebafter Gasentwicklung eine komplizierte Substanz, welche nach Lösen in Alkali und Ausfällen mit Kohlendioxyd bei 320° u. Zers. schmilzt und sich nur aus Anilin, aber nicht ohne Veränderung, umkrystallisieren ließ.

o-Acetaminobenzcarbäthoxyhydrazid

Die Verbindung entsteht durch Lösen von 1 g Aminocarbäthoxyhydrazid in 2 g Pyridin und vorsichtige Zugabe von 0,37 g Acetylchlorid. Die in üblicher Weise erhaltene Substanz (0,8 g = 67% der Theorie) löst sich in Alkohol, Essigester, heißem Wasser, sehr schwer in Benzol. Aus Essigester erhält man Nadelbüschel vom Schmp. 159° u. Zers.

0,0978 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 764 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_4N_3$:		Gefunden:
N	15,85	15,9 %

2-Methyl-3-carbäthoxamino-4-chinazolon (Typus IV)

0,5 g o-Acetaminobenzcarbäthoxyhydrazid wurden eine Stunde auf 170° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde in heißem Benzol gelöst und mit Ligroin versetzt (0,4 g = 85% der Theorie). Ist im allgemeinen leicht löslich, krystallisiert

aus Benzol mit Lösungsmittel und schmilzt dann bei 105° unter Gasentwicklung; die trockene Substanz schmilzt bei 128°.

0,0496 g gaben 7,4 ccm N bei 18° und 764 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:
N	17,00	17,2 %

Wird die Verbindung in 75 prozent. Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt, dann mit Alkali neutralisiert, so scheidet sich 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon[1]) ab, welches aus Benzol krystallisiert (Mischschmelzpunkt).

o-Benzoylaminobenzcarbäthoxyhydrazid

Die Verbindung erhält man durch Benzoylieren in Pyridin. Das Rohprodukt wird zunächst mit heißem Wasser ausgekocht und dann aus Essigester krystallisiert. Lange Nadeln vom Schmp. 217° u. Zers. Löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Essigester, schwer in heißem Wasser und Benzol.

0,0913 g gaben 10,15 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_4N_3$:		Gefunden:
N	12,84	12,80 %

Die Verbindung geht durch Erhitzen mit 18 prozent. Salzsäure auf dem Wasserbade in Benzoylanthranilsäure über. Infolge des hohen Schmelzpunktes erleidet die Substanz beim mehrstündigen Erhitzen auf 220° eine anomale Kondensation, wobei sich eine aus Amylalkohol krystallisierende Verbindung vom Zersetzungsprodukt 318—319° bildet.

o-Carbomethoxaminobenzacetylhydrazid

0,5 g o-Aminobenzacetylhydrazid wurden mit 5 g Essigester und 0,25 g chlorkohlensaurem Methyl eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, wobei sich das salzsaure Salz des o-Carbomethoxaminobenzacetylhydrazid bildet. Nach Lösen in Alkohol durch Zugabe von Benzol krystallinisch abgeschieden, schmilzt es bei 215° u. Zers. Aus der Lösung in heißem Wasser scheidet sich beim Erkalten die freie Verbindung ab, welche leicht löslich ist, schwer in Benzol, Schmp. 172°, löslich in verdünnter Salzsäure.

0,0676 g gaben 9,9 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_3$:		Gefunden:
N	16,73	16,62 %

[1]) Dies. Journ. [2] 111, 41 (1925).

o-Carbäthoxaminobenzacetylhydrazid

Die in analoger Weise hergestellte Substanz bildet Nadeln vom Schmp. 174° u. Zers.

0,050 g gaben 6,9 ccm N bei 18° und 764 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_4N_3$:		Gefunden:
N	15,85	15,94 %

3-Acetaminobenzoylenharnstoff

Wird reines Carbomethoxaminobenzacetylhydrazid in 100 Tln. heißen Wassers gelöst, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln vom Schmp. 240° aus. Die gleiche Verbindung bildet sich ebenso aus dem Carbäthoxaminobenzacetylhydrazid und ferner durch Erhitzen der beiden Substanzen auf 180—200° bis zur Beendigung der Bläschenentwicklung, wonach ebenfalls aus heißem Wasser krystallisiert wurde.

0,1506 g gaben 0,3013 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.
0,1004 g „ 16,7 ccm N bei 17° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_3N_3$:		Gefunden:
C	54,8	54,56 %
H	4,1	3,9 „
N	19,18	19,21 „

Die Verbindung ist identisch mit der von Kunckell durch Acetylieren des 3-Aminobenzoylenharnstoffs erhaltenen. Der angegebene Schmp. 250° ist zu hoch, beim Nacharbeiten wurde ebenfalls 240° gefunden.

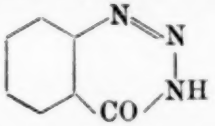
Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminobenzhydrazid

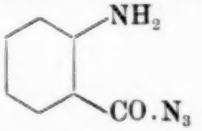
Von

Gustav Heller und **Alfred Siller**

(Eingegangen am 11. April 1927)

Die Wechselwirkung zwischen o-Aminobenzhydrazid und salpetriger Säure ist von Thode[1]) untersucht und dabei in salzsaurer Lösung Benzazimid I erhalten worden. Curtius[2]) hat die Einwirkung einer Diazoniumlösung auf m-[2]) und p-Amino-

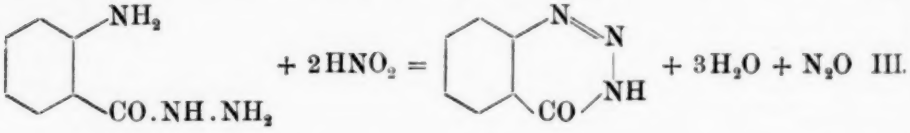
I. 

II. 

[1]) Dies. Journ. [2] **69**, 102 (1904). [2]) Dies. Journ. [2] **52**, 242 (1895).

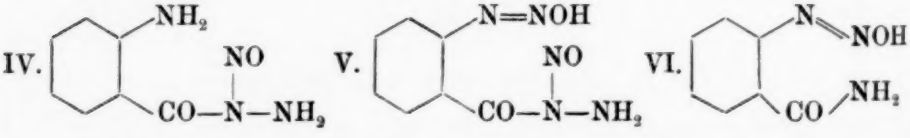
benzhydrazid[1]) studiert, wobei die zugehörigen Azide erhalten wurden; er gibt auch an, daß salpetrige Säure in gleicher Richtung wirkt, doch ist er auf die Umsetzungen in der Orthoreihe nicht eingegangen. Wir fanden nun, daß die Untersuchung von Thode nichts weniger als erschöpfend ist. Die Reaktion gibt wesentlich verschiedene Stoffe, je nachdem man in essigsaurer oder mineralsaurer Lösung arbeitet.

Läßt man bei Gegenwart von starker Säure 1 Mol. Nitrit auf das o-Aminobenzhydrazid einwirken, so erhält man nach dem Abstumpfen mit Natriumacetat das noch unbekannte o-Aminobenzazid II, wendet man aber 2 Mol. Natriumnitrit an, so fällt bei Zugabe des zweiten Moles Benzazimid III aus unter Gasentwicklung (nebenher entsteht eine Diazoniumverbindung, siehe unten), dieselbe Substanz wird beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Suspension von o-Aminobenzhydrazid erhalten. Das entweichende Gas ist in Analogie[2]) mit anderen ähnlichen Fällen als Stickoxydul anzusehen. (Bei den kleinen Mengen, die zum Versuch dienten, konnte es nicht nachgewiesen werden.) Der Vorgang erfolgt nach der Gleichung:



III.

und spielt sich nach den bisherigen Erfahrungen in folgender Weise ab. Es bildet sich anscheinend zunächst eine Nitrosoverbindung IV, welche beim Abstumpfen unter Wasserabspaltung



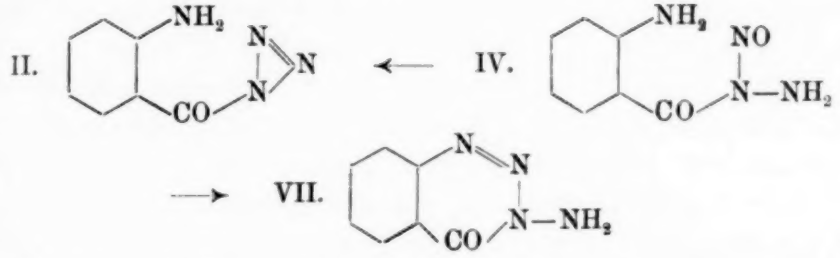
in o-Aminobenzazid übergeht. Läßt man aber in salzsaurer Lösung ein zweites Mol einwirken, so könnte die Verbindung V als weiteres Zwischenprodukt entstehen, welche dann unter Abspaltung von N_2O und H_2O in Benzazimid übergeht. Es kann dabei die Diazoverbindung des Benzamids VI als Zwischen-

[1]) Dies. Journ. [2] **94**, 295 (1916); **95**, 337 (1916).

[2]) E. Fischer, Ann. Chem. **190**, 158 (1878); König u. Reissert, Ber. **32**, 783 (1899); Sommer u. Pincus, Ber. **49**, 259 (1916).

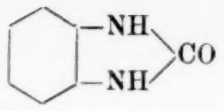
stufe angenommen werden, da nach Weddige und Finger[1]) aus Benzamid und salpetriger Säure Benzazimid sich bildet. Es ergibt sich daraus, daß in saurer Lösung die zuerst entstehende Nitrosoverbindung nicht in o-Aminobenzazid übergeht, sondern erst beim Abstumpfen, da o-Aminobenzazid mit salpetriger Säure kein Benzazimid gibt, sondern eine Diazoniumlösung (siehe unten).

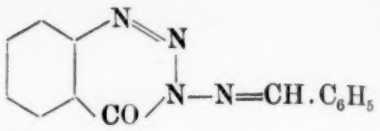
Die Bildung des ersten Zwischenproduktes IV ist durch das Resultat der Einwirkung von Nitrit auf o-Aminobenzhydrazid in essigsaurer Lösung sichergestellt (ein Überschuß von Nitrit ändert hier nichts am Verlaufe der Umsetzung), hier entsteht nämlich o-Aminobenzazid II neben dem von G. Heller[2]) schon erhaltenen 3-Aminobenzazimid VII zu ungefähr gleichen Teilen und der Reaktionsverlauf findet durch die folgende Überlegung eine dem glatten Verlauf entsprechende einleuchtende Erklärung. Je nachdem die Nitrosogruppe des Zwischenproduktes IV mit der am Kern sitzenden NH_2-Gruppe Wasser abspaltet, bildet sich 3-Aminobenzazimid VII oder es entsteht bei der Anhydrisierung mit der Aminogruppe des Hydrazinrestes das o-Aminobenzazid II.

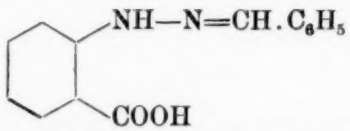


Letztere Substanz läßt sich auch nach der Methode von Curtius durch Einwirkung von diazotiertem p-Toluidin auf o-Aminobenzhydrazid erhalten; sie gibt beim Erhitzen neben Stickstoff die für Azide charakteristische Verschiebung[3]) unter Bildung von o-Phenylenharnstoff VIII und ist auch durch den leichten Zerfall mit Alkali in Anthranilsäure und Stickstoffwasserstoffsäure charakterisiert. o-Aminobenzazid läßt sich in salzsaurer Lösung diazotieren und die mit β-Naphthol durch

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 262 (1887); **37**, 432 (1888).
[2]) Dies. Journ. [2] **111**, 52 (1925):
[3]) Curtius, Ber. **27**, 779 (1894).

VIII. 

IX. 

X. 

Kupplung erhaltene Substanz ist identisch mit der aus diazotierter Anthranilsäure erhältlichen.[1]) Es dürfte sich zunächst das diazotierte Aminobenzazid bilden, welches dann beim Alkalisieren und Kuppeln hydrolysiert wird unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure.

3-Aminobenzazimid ist zuerst von Heller[2]) durch Spaltung des 3-Acetophenonaminobenzazimids mit Mineralsäure erhalten worden. Bei Wiederholung des Versuches wurde auch etwas o-Aminobenzazid gefunden. Es schien sich demnach 3-Aminobenzazimid in o-Aminobenzazid umzulagern und diese Vermutung erwies sich als richtig, denn nach längerem Stehen ersterer Substanz in mineralsaurer Lösung fand sich, daß die Isomerisierung vor sich gegangen war. Damit wird auch der früher beobachtete Übergang des 3-Aminobenzazimids in o-Phenylenharnstoff beim Erhitzen mit Mineralsäure erklärt.

Beim Diazotieren des 3-Aminobenzazimids wird, wie in allen ähnlichen Fällen[3]), die Aminogruppe als Stickoxydul abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt, wobei Benzazimid I entsteht. Nebenher läßt sich durch Kupplung mit β-Naphthol diazotierte Anthranilsäure feststellen. Nach dem Vorhergehenden ist hierfür wohl die primäre Umlagerung in o-Aminobenzazid anzunehmen.

Bei dem Versuche Diazoaminobenzazimid aus 3-Aminobenzazimid und Diazoniumlösung zu erhalten, resultierte ein rotbraunes, phenolartiges Öl. Mit Benzaldehyd bildet sich das gut krystallisierende Benzylidenaminobenzazimid IX, welches beim Erwärmen mit Alkali teilweise zerfällt unter Entbindung von NH_3 und Benzaldehyd, zum anderen Teil aber unter

[1]) Anschütz u. Schmidt, Ber. **35**, 3469 (1902).

[2]) Dies. Journ. [2] **111**, 39, 52 (1925).

[3]) Bülow u. Klemann, Ber. **40**, 4750 (1907); Bogert u. Gortner, Am. Soc. **31**, 945 (1909).

Wasseraufnahme und Stickstoffabgabe in Benzyliden-o-hydrazinobenzoesäure X übergeht.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure auf p-Aminobenzhydrazid entsteht sowohl in essigsaurer, wie in mineralsaurer Lösung p-Aminobenzazid, welches von Curtius mittels p-Diazotoluolsulfat erhalten worden ist. Läßt man 2 Mol. Nitrit in salzsaurer Lösung einfließen, so erhält man eine Diazolösung, welche bei der Kupplung mit β-Naphthol das Na-Salz der β-Naphtholazobenzol-p-carbonsäure ergibt.[1])

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminobenzhydrazid

a) In essigsaurer Lösung

4,5 g o-Aminobenzhydrazid wurden in 7 g Eisessig gelöst, mit 25 g Wasser verdünnt und unter guter Kühlung tropfenweise mit 2,2 g Natriumnitrit in 30 g Wasser versetzt. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird nach einiger Zeit abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt (4,7 g) besteht zu fast gleichen Teilen aus o-Aminobenzazid II und 3-Aminobenzazimid (VII). Wird das Gemisch in der Kälte mit Alkohol behandelt, so bleibt 3-Aminobenzazimid zurück (2,2 g = 45% der Theorie) und wird aus Alkohol umkrystallisiert. o-Aminobenzazid wird aus der alkoholischen Lösung mit Wasser wieder ausgeschieden, 2 g (40% der Theorie).

b) In salzsaurer Lösung mit 1 Mol. Nitrit

0,5 g o-Aminobenzhydrazid werden in 18 prozent. Salzsäure gelöst und unter Kühlung 0,24 g $NaNO_2$ in Wasser zugegeben. Eine geringe Ausscheidung von Benzazimid wird abfiltiert. Nach dem Abstumpfen mit Natriumacetat krystallisiert o-Aminobenzazid in gelben Blättchen aus. 0,32 g = 60% der Theorie.

c) Bei Anwendung von 2 Mol. Nitrit

Wird der gleiche Ansatz mit der doppelten Menge Nitrit in Wasser bis zum Auftreten freier salpetriger Säure versetzt,

[1]) Zentralbl. **1902**, II, 938.

so fällt unter Gasentwicklung Benzazimid aus. 0,35 g = 72% der Theorie.

Nach dem Eingießen des Filtrats in alkalische β-Naphtholösung erhält man noch etwas β-Naphtholazobenzol-o-carbonsäure (0,1 g = 10% der Theorie).

d) Bei Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure

In eine Suspension von o-Aminobenzhydrazid in Alkohol wurde gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Die Substanz geht dabei recht glatt in Benzazimid über. Erhalten 0,8 g = 32% der Theorie.

o-Aminobenzazid (II)

Die Verbindung wird durch Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther (1 : 5) rein erhalten, sie bildet hellgelbe Nadeln, welche bei 82—83° unter Zersetzung schmelzen, beim schnellen Erhitzen verpuffen sie. Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, ausgenommen in Wasser und Ligroin.

0,1605 g gaben 0,3052 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
0,0573 g „ 17,3 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_4$:		Gefunden:
C	51,85	51,86%
H	3,7	4,16 „
N	34,63	34,5 „

20prozent. Natronlauge löst die Verbindung in der Kälte; nach dem Ansäuern läßt sich mit Silbernitrat explosives Silberazid ausfällen. Die entstehende Anthranilsäure wurde durch Diazotieren und Kupplung mit β-Naphthol als β-Naphtholazobenzol-o-carbonsäure (Schmp. 273° u. Zers.) nachgewiesen.

0,5 g o-Aminobenzazid wurden in 21,5prozent. HCl gelöst und mit 0,24 g Natriumnitrit in Lösung diazotiert. Die klare Flüssigkeit gibt mit alkalischem β-Naphthol den gleichen Farbstoff.

Als 0,5 g o-Aminobenzhydrazid in 18prozent. Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit p-Diazotoluolsulfatlösung (aus 0,35 g Toluidin) versetzt wurden, dann nach einiger Zeit mit Natronlauge größtenteils abgestumpft, der Rest mit Natriumacetat, krystallisierte o-Aminobenzazid aus, 0,35 g = 65% der Theorie.

3-Aminobenzazimid

Zur Ergänzung sei den Angaben über die früher[1]) schon beschriebene Substanz noch folgendes zugefügt. Läßt man die Lösung von 0,5 g 3-Aminobenzazimid in 28,5 prozent. HCl 2 Tage stehen, wobei sie sich rot färbt, so fällt nach dem Abstumpfen mit Natriumacetatlösung o-Aminobenzazid (0,25 g) aus. In 50 prozent. Schwefelsäure ist die Verbindung beständiger.

0,5 g 3-Aminobenzazimid wurden in 50 prozent. Schwefelsäure gelöst und mit 0,25 g Natriumnitrit in 3 g Wasser unter Kühlung diazotiert. Eine geringe Abscheidung wurde als Benzazimid identifiziert. Das Filtrat ergab mit alkalischem β-Naphthol das wiederholt erhaltene Kupplungsprodukt (β-Naphtholazobenzol-o-carbonsäure) vom Schmp. 273°.

0,0391 g gaben 3,4 ccm N bei 21,5° und 748 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
N	9,59	9,67 %

3-Benzylidenaminobenzazimid

0,5 g 3-Aminobenzazimid wurden mit 0,35 g Benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, wobei glatte Umsetzung erfolgte. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 174—175°, die ziemlich leicht löslich sind.

0,0882 g gaben 17,3 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_4$:		Gefunden:
N	22,4	22,3 %

Übergang in Benzyliden-o-hydrazinobenzoesäure

1,5 g 3-Benzylidenaminobenzazimid wurden mit 10 g 20 proz. Natronlauge auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, wobei die Substanz unter Ammoniakentwicklung und Benzaldehydabscheidung in Lösung ging. Nach dem Entfernen des Aldehyds mit Wasserdampf fällt Essigsäure aus der erkalteten Flüssigkeit einen gelben Niederschlag. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol wurden gelbe Nadeln erhalten, welche bei 222—223° unter Zersetzung schmolzen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 111, 52 (1925).

5,274 mg gaben 13,49 mg CO_2 und 2,41 mg H_2O.
3,786 mg „ 0,40 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
C	70,0	69,76 %
H	5,0	5,11 „
N	11,7	11,69 „

Die Verbindung erwies sich durch direkten Vergleich als identisch mit der von E. Fischer und Blochmann[1]) beschriebenen Benzyliden-o-hydrazinobenzoesäure.

Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Aminobenzhydrazid

In essigsaurer Lösung des p-Aminobenzhydrazids scheidet sich auf Zugabe von Nitrit ein gelber, anisähnlich riechender Niederschlag ab (0,43 g = 80 % der Theorie), der bei 85—90° unter Gasentwicklung schmilzt. Die Verbindung ist im allgemeinen leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, ließ sich aber nicht umkrystallisieren. Sie zeigte im übrigen die Eigenschaften des auch von Curtius erhaltenen sehr zersetzlichen p-Aminobenzazids.

In mineralsaurer Lösung bildet sich auf Zugabe von 1 Mol. Nitrit ebenfalls das Azid, welches nach Zugabe von Natriumacetat ausfällt, 0,33 g = 62 % der Theorie.

0,5 g p-Aminobenzhydrazid wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit 0,48 g Natriumnitrit (2 Mol.) versetzt. Es bildet sich eine Diazolösung, welche mit alkalischem β-Naphthol einen roten Farbstoff gibt, der zur Reinigung mit Eisessig ausgekocht wurde und dann bei 290° schmolz. Er zeigte im übrigen die Eigenschaften der β-Naphtholazobenzol-p-carbonsäure.

0,1234 g gaben 10,8 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
N	9,59	9,87 %

Die gleiche Substanz erhält man auch ausgehend von isoliertem p-Aminobenzazid durch Diazotieren in mineralsaurer Lösung.

---

[1]) Ber. 35, 2315 (1902).

Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig

Über den Konstitutionsbeweis des 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyds und des 2,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyds, sowie über einige zur Charakterisierung dienende Derivate dieser Körper

Von

J. Tröger und **Cl. Eicker**

(Eingegangen am 1. Februar 1927)

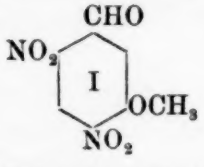
F. Tiemann und R. Ludwig[1]), die beim Nitrieren von m-Methoxybenzaldehyd mit Kaliumnitrat und konzentrierter Schwefelsäure zwei isomere Dinitro-m-methoxybenzaldehyde erhielten, haben zwar die unitären Formeln dieser beiden Isomeren, nicht aber deren Konstitution ermittelt. Genannte Autoren benutzten zur Nitrierung etwas mehr als 1 Mol. Nitrat, hielten beim Nitrieren 20° als Höchsttemperatur ein und trennten die Isomeren durch siedendes Wasser. Da diese Dinitroaldehyde, von denen nur die physikalischen Eigenschaften außer den Analysen in der zitierten Arbeit angegeben sind, leicht zu erhalten und zu trennen sind, so haben wir uns damit befaßt, die Stellung der beiden Nitrogruppen zu ergründen. Daß jeder der beiden Dinitroaldehyde mindestens eine orthoständige Nitrogruppe aufweist, zeigt ihr Verhalten gegen Aceton und Alkali, indem hierbei Indigoderivate entstehen.

Als der aus heißem Wasser krystallisierte Dinitro-m-methoxybenzaldehyd vom Schmp. 110° der Oxydation unterworfen wurde, entstand die entsprechende Säure, die den Schmp. 188° zeigte und identisch ist mit der 4,6-Dinitro-3-methoxybenzoesäure von M. Giua[2]), welche bei Einwirkung

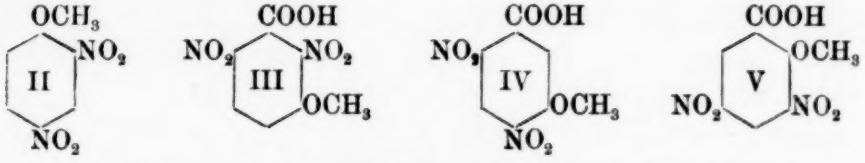
[1]) Ber. **15**, 2043 (1882).

[2]) Gazz. chim. ital. **45**, 1352 (1925).

von methylalkoholischer Kalilauge auf die 3,4,6-Trinitrobenzoesäure erhalten worden ist. Hierdurch wurde bewiesen, daß der Dinitro-m-methoxybenzaldehyd vom Schmp. 110° seine beiden Nitrogruppen in 4 und 6 enthält und somit einen 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd (Formel I) darstellt. Die Oxydation des

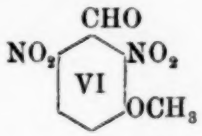


zweiten Isomeren des in Wasser unlöslichen, aus Benzol in bei 156° schmelzenden Prismen krystallisierenden Dinitro-m-methoxybenzaldehyds führte zu einer bisher noch unbekannten, bei 195° schmelzenden Dinitro-m-methoxybenzoesäure. Baut man diese Säure durch Erhitzen mit Natronkalk ab, so gelangt man zu einem bei 88° schmelzenden Dinitroanisol. Von den sechs isomeren Dinitroanisolen hat das vom Schmp. 88° die Konstitutionsformel (II).



Drei isomere, von II sich ableitende Monocarbonsäuren (III, IV, V) können nach Abspaltung von CO_2 zu dem Dinitroanisol von der Formel II führen. Von diesen drei Säuren scheidet aber diejenige von der Formel V von vornherein für die Konstitutionserforschung der Säure vom Schmp. 195° aus, da der dieser Säure zugrunde liegende Aldehyd keine Indigoreaktion geben kann und außerdem (OCH_3) nicht in m-Stellung zur COH bzw. COOH steht. Es kommen somit nur noch die beiden Säuren III und IV bei der Entstehung des Dinitroanisols vom Schmp. 88° in Betracht. Ferner ist die Säure IV auszuschließen, da sie bei 188° schmilzt, während der Schmelzpunkt der Säure, der die Veranlassung zur Bildung des bei 88° schmelzenden Dinitroanisols gegeben hat, bei 195° liegt. Als letzte Möglichkeit bleibt daher für diese Säure die Forml III übrig, mithin hat der Dinitro-m-methoxybenzaldehyd vom Schmp. 156°, der bei der Oxydation die Säure vom Schmp. 195° gibt, die Zusammensetzung eines 2,6-Dinitro-3-methoxybenz-

aldehyds (VI), d. h. er enthält beide Nitrogruppen in o-Stellung. Von den beiden Dinitro-m-methoxybenzoesäuren vom Schmp. 188° bzw. 195° ist die letztgenannte Säure leichter zu spalten



als die erstere. Versuche, die bei Säure IV sowohl mit Natronkalk als auch mit Salzsäure unter Druck ausgeführt sind, haben entweder unverändertes Ausgangsmaterial oder tiefergehende Zersetzung ergeben, so daß es uns nie gelang, aus der Säure vom Schmp. 188° reines, bei 88° schmelzendes Dinitroanisol in ausreichender Menge zu isolieren. Daß die Säure vom Schmp. 195° leichter ihr CO_2 abgab, ist deshalb um so überraschender, als es R. Wolffenstein und W. Paar[1]) nicht gelungen ist, den 2,6-Dinitro-3-oxybenzoesäureester (Schmp. 117°) durch 16stündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen. Allerdings enthält der genannte Ester in 3 eine OH-Gruppe, die Säure (Schmp. 195°) hingegen eine (OCH_3)-Gruppe.

Einen weiteren Beleg für die Konstitution der Dinitro-m-methoxybenzaldehyde vom Schmp. 110° bzw. 156° lieferte ihr Verhalten gegen wäßrige Natronlauge. In beiden Fällen sind die Reaktionsprodukte die gleichen, sie bestanden in einem alkalilöslichen und einem in Alkali unlöslichen Bestandteile. Die beiden NO_2-Gruppen sind intakt geblieben, hingegen ist die Aldehydgruppe verschwunden. Da die alkalilösliche Verbindung auch keine COOH-Gruppe enthielt, so konnte der saure Charakter nur von einer Abspaltung des CH_3 aus der (OCH_3)-Gruppe herrühren, was durch eine negativ ausfallende Zeiselbestimmung bestätigt werden konnte. Es handelt sich, wie Schmelzpunkt, Analyse und Derivate zeigen, in dem sauren Bestandteile um das von H. Hübner und W. Schneider[2]) beschriebene 2,4-Dinitrophenol, während in dem in Alkali unlöslichen Bestandteile das schon erwähnte 2,4-Dinitroanisol vom Schmp. 88° vorliegt. Zu dem gleichen Dinitroanisol führt

[1]) Ber. **46**, 680 (1913).
[2]) Ann. Chem. **69**, 237 (1873).

die Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf die beiden isomeren Dinitro-m-methoxybenzaldehyde vom Schmp. 110° bzw. 156°. Bei Anwendung dieses Reagenses unterbleibt die Entmethylierung. Ein Ersatz einer der beiden Nitrogruppen in den Dinitro-m-methoxybenzaldehyden durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unter Druck führte nicht zum Ziele. Ferner ist es nicht möglich gewesen, in den beiden Dinitro-m-methoxybenzaldehyden mit sauren bzw. alkalischen Reduktionsmitteln eine oder beide NO_2-Gruppen so zu reduzieren, daß die Isolierung eines wohl charakterisierten Reduktionsproduktes möglich gewesen wäre. Versuche, die aus den Dinitro-m-methoxybenzaldehyden nach Perkin bereiteten Dinitro-m-methoxyphenylzimtsäuren mit besserem Erfolge zu reduzieren, mißglückten gleichfalls. Da von den beiden in dieser Arbeit beschriebenen Dinitro-m-methoxybenzoesäuren die eine noch unbekannt und von der anderen in der Literatur noch keine Derivate beschrieben sind, so sind verschiedene Derivate von beiden dargestellt und untersucht worden.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial diente technischer m-Oxybenzaldehyd, von dem Portionen zu 50 g in einer Lösung von 60 ccm Natronlauge (1 : 3) und 200 ccm Wasser mit 55 g Methylsulfat durch längeres kräftiges Schütteln methyliert wurden. Der so gebildete m-Methoxybenzaldehyd wurde zunächst mit Wasserdampf abgeblasen und schließlich fraktioniert destilliert. Die Nitrierung geschah im wesentlichen nach den Angaben von F. Tiemann und R. Ludwig (a. a. O.), doch ist es ratsam, die Salpetermenge zu erhöhen. Läßt man zu einer Lösung von 11 g Kaliumnitrat in 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung und gutem Umrühren mittels Turbine tropfenweise 6,6 g frisch destillierten m-Methoxybenzaldehyd zufließen, so daß die Nitrierungsflüssigkeit sich nicht über 20° erwärmt, gießt nach vollendeter Nitrierung in Wasser, sammelt und wäscht den entstandenen Niederschlag so lange mit kaltem Wasser, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt ist, so beträgt die Ausbeute an trockenem Dinitromethoxybenzaldehyd

etwa 10 g, während nach der älteren Vorschrift aus der gleichen Menge m-Methoxybenzaldehyd nur etwa 7 g Dinitroprodukt entstanden.

Die Trennung der beiden isomeren Dinitro-m-methoxybenzaldehyde geschieht am besten, indem man 20 g des Gemisches in 250 g Eisessig und 200 g Wasser in der Hitze löst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich dann das bei 156° schmelzende Isomere in farblosen kräftigen Prismen ab, während das auf die Hälfte eingedampfte Filtrat nach dem Zusatz von Wasser das zweite Isomere liefert, das nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 110° zeigt. Beide Isomere sind leicht löslich in Aceton und Chloroform, hingegen ist die Verbindung vom Schmp. 110° in Alkohol, Benzol und Äther leichter löslich als die Verbindung vom Schmp. 156°.

Wie aus dem später Mitgeteilten ersichtlich, ist die Verbindung vom Schmp. 110° der 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd und die Verbindung vom Schmp. 156° der 2,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd.

Derivate des 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyds vom Schmp. 110°.

Phenylhydrazon, $C_{14}H_{12}O_5N_4 = C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2CH:N.NHC_6H_5$. Das in einer Lösung von verdünnter Essigsäure aus dem Aldehyd und Phenylhydrazin bereitete Derivat bildet rubinrote, würfelförmige Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 210° besaßen, in Wasser unlöslich, in Äther schwerer als in Alkohol und Eisessig löslich sind.

I. 0,2351 g gaben 0,4588 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.
II. 0,1297 g „ 19,5 ccm N bei 21° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	53,16	53,22	— %
H	3,80	3,74	— „
N	17,73	—	17,57 „

Semicarbazon, $C_9H_9O_6N_5 = C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2CH:N.NH.CONH_2$, in wäßrig-alkoholischer Lösung aus dem Aldehyd mit salzsaurem Semicarbazid und Soda bereitet, bildet es kleine, intensiv gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 247°. In Wasser

und Ligroin ist es unlöslich, in viel Alkohol, Aceton und Chloroform löslich.

I. 0,1272 g gaben 0,1812 g CO_2 und 0,0417 g H_2O.
II. 0,1357 g „ 28,6 ccm N bei 20° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	38,12	38,85	— %
H	3,19	3,66	— „
N	24,73	—	24,65 „

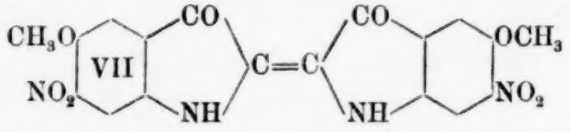
Oxim, $C_8H_7O_6N_3$, in wäßrig-alkoholischer Lösung aus dem Aldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und Soda beim mehrstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade entstehend, scheidet es sich entweder beim Erkalten sofort aus oder wird durch Eindampfen der Lösung erhalten. In solchem Falle behandelt man den Abdampfrückstand zunächst mit kaltem Wasser, löst ihn in der Wärme in wenig Alkohol, behandelt die Lösung mit Tierkohle und läßt nach dem Filtrieren krystallisieren. Das gereinigte Oxim bildet weiße, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 117°, ist leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, nicht dagegen in Wasser und Ligroin löslich.

I. 0,1367 g gaben 0,1995 g CO_2 und 0,0354 g H_2O.
II. 0,1604 g „ 23,4 ccm N bei 18° und 754 mm,

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	39,84	39,80	— %
H	2,90	2,89	— „
N	17,42	—	16,99 „

Die ortho-Ständigkeit der einen der beiden Nitrogruppen im 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd wird durch nachstehendes Indigoderivat bestätigt.

6,6′-Dinitro-5,5′-dimethoxyindigo, $C_{18}H_{12}O_8N_4$ (Formel VII). Löst man den 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd in



möglichst wenig Aceton und gibt einige Tropfen Natronlauge zu, so färbt sich die Lösung braunrot, ohne daß eine Abscheidung erfolgt. Erhitzt man die Lösung auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde, verdünnt dann mit Wasser und dampft

nach etwa 8tägigem Stehen das Ganze auf ein Viertel ein, bis der Acetongeruch verschwunden ist, so kann man durch scharfes Absaugen den gebildeten Niederschlag von der Flüssigkeit trennen. Die amorphe Masse wäscht man dann häufig mit Wasser, Alkohol und Äther aus, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt abläuft und trocknet dann bei 105°. Im auffallenden Lichte zeigt das Indigoderivat eine tiefblaue, beim Zerreiben eine tief dunkelbraune Farbe. Krystallinisch diese Verbindung zu erhalten, ist nicht gelungen, doch bestätigt die Analyse, daß es sich um das erwartete Indigoderivat handelt.

0,1061 g gaben 12,4 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,59	13,54 %

Verhalten des Dinitro-m-methoxybenzaldehyds vom Schmp. 110° gegen wäßriges und alkoholisches Ammoniak. Als der genannte Aldehyd mit alkoholischem Ammoniak im Rohr 4 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt wurde, blieb das Ausgangsmaterial unverändert, ein Ersatz einer NO_2- gegen eine NH_2-Gruppe war nicht erfolgt. Kocht man hingegen den Aldehyd mit 15prozent. wäßrigem Ammoniak, so entsteht ausschließlich das bei 88° schmelzende 2,4-Dinitroanisol (vgl. später).

Verhalten des Dinitro-m-methoxybenzaldehyds vom Schmp. 110° gegen wäßrige Natronlauge. Erhitzt man den Aldehyd (etwa 2 g) mit 5prozent. wäßriger Natronlauge (etwa 50 ccm) längere Zeit zum Sieden, so setzt sich am Boden eine geschmolzene Substanz ab, während die darüberstehende klare Flüssigkeit eine rote Farbe zeigt. Das Kochen mit einer neuen Menge von Natronlauge wird öfter wiederholt, bis die klare Lösung mit Salzsäure keine Trübung mehr liefert, dann vereinigt man die alkalischen, vom Ungelösten getrennten Filtrate, engt ein und gibt konzentrierte Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Die so erhaltene Abscheidung bildet eine harzige Masse, die durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden kann. Man erhält hierbei ein hellgelbes, klares Destillat, dem man mit Äther die Verbindung entzieht. Dampft man dann die mit $CaCl_2$ getrocknete ätherische Ausschüttelung ab und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol unter Benutzung

von Tierkohle, so erhält man schwach gelb gefärbte, plattenförmige Krystalle, die eine gefiederte Struktur und den Schmp. 113—114° zeigten. Sie sind in Wasser, Alkohol und Äther löslich, in Ligroin dagegen unlöslich. Daß in diesem Körper die im Ausgangsmaterial vorhandene Aldehydgruppe nicht mehr anwesend, lehrten verschiedene Versuche, welche die Darstellung von Aldehydderivaten sowie von einem Indigoderivat bezweckten, die aber sämtlich ergebnislos verliefen. Da es sich in der bei 113—114° schmelzenden Verbindung auch nicht um die dem Ausgangsaldehyd entsprechende Säure handeln kann, da diese bei 188° schmilzt, so blieb zur Erklärung der sauren Reaktion als letzte Möglichkeit nur eine Entmethylierung der OCH_3-Gruppe übrig. Eine in der üblichen Weise mit 0,1303 g Substanz durchgeführte Zeiselbestimmung ließ auch nach mehrstündigem Erhitzen der Substanz mit HJ keinerlei Trübung in der vorgelegten alkoholischen Silbernitratlösung erkennen. Der Dinitro-m-methoxybenzaldehyd war somit in ein Dinitrophenol beim Kochen mit wäßriger Natronlauge umgewandelt worden. Dies wird durch die Analyse bestätigt, während Schmelzpunkt und Derivate dieser Verbindung lehren, daß es sich um das von H. Hübner und W. Schneider[1]) schon beschriebene 2,4-Dinitrophenol handelt.

I. 0,1310 g gaben 0,1878 g CO_2 und 0,0258 g H_2O.
II. 0,1036 g „ 13,4 ccm N bei 20° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	39,15	39,10	— %
H	2,17	2,20	— „
N	15,22	—	15,13 „

Von den nachstehend beschriebenen Salzen ist das Na-Salz noch unbekannt, während die übrigen Salze schon bekannt sind und nur zur Charakterisierung der genannten Verbindung dargestellt und analysiert wurden.

Natriumsalz des 2,4-Dinitrophenols, $C_6H_3(NO_2)_2ONa + H_2O$. Dampft man eine Lösung äquivalenter Mengen der Verbindung vom Schmp. 113—114° und von Soda ein und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol, so erhält man das

[1]) Ann. Chem. 69, 237 (1973).

Salz in intensiv gelb gefärbten, an beiden Enden zugespitzten Nadeln, die bei 120° ihr Krystallwasser und ihre Farbe verloren.

0,2012 g verloren bei 120° 0,016 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
$1\,H_2O$	8,03	7,95 %

0,0808 g wasserfreies Salz gaben 0,0278 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	11,16	11,14 %

Von dem Ba-Salze haben die schon genannten Autoren Salze mit 5, 6 und 7 Mol. H_2O bereiten können. Wir haben bei unseren Versuchen das Salz mit $6\,H_2O$ erhalten. Es bildet feine goldgelbe Nadeln, die erst bei 180° ihr Krystallwasser verloren und dann orangerot gefärbt waren.

0,0548 g verloren bei 180° 0,0096 g, entspr. 17,52% (17,7% H_2O berechnet für ein Ba-Salz + $6\,H_2O$).

0,1034 g entwässertes Salz gaben 0,0475 g $BaSO_4$, entspr. 27,03% Ba (27,24% Ba verlangt das wasserfreie Ba-Salz).

Es ist uns auch gelungen, ein Ba-Salz mit $7\,H_2O$ zu bereiten. Dieses bildete rotbraune Nadeln, die ihr H_2O vollständig erst bei 280° verloren hatten.

Ein Mg-Salz mit $9\,H_2O$, das bei 180° nur 8, bei 280° auch das letzte Mol. H_2O einbüßte, haben wir in Form von langen gelben Nadeln von balkenförmiger Struktur erhalten können.

0,1926 g verloren bei 280° 0,056 g H_2O, entspr. 29,08% (29,35% H_2O berechnet für $(C_6H_3O_5N_2)_2Mg + 9\,H_2O$).

0,1395 g wasserfreies Salz gaben 0,0428 g $MgSO_4$, entspr. 6,13% Mg (6,15% berechnet für das wasserfreie Salz).

Auch das schon bekannte basische Bleisalz, $C_6H_3(NO_2)_2OPb\,OH + 2\,H_2O$, konnten wir in Form gelber Nadeln gewinnen, die bei 120° ihr Krystallwasser verloren, indem sie sich hierbei orange färbten.

0,0686 g verloren bei 120° 0,0055 g H_2O, entspr. 8,01% (8,13% H_2O berechnet für 2 Mol. H_2O).

0,0631 g entwässertes Salz gaben 0,0468 g $PbSO_4$, entspr. 50,67% Pb (50,86% Pb berechnet für das wasserfreie Pb-Salz).

Daß es sich in dem in Alkali unlöslichen Produkte, das neben dem 2,4-Dinitrophenol entstanden war, um das 2,4-Di-

nitromethoxybenzol, $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$, handelt, wird durch Schmelzpunkt, Analyse und Zeiselbestimmung bewiesen. Gereinigt wurde der in Alkali unlösliche Teil durch Krystallisieren aus Alkohol mit Hilfe von Tierkohle. Wir erhielten so feine farblose, bei 88° schmelzende Nadeln.

I. 0,1524 g gaben 0,2366 g CO_2 und 0,0409 g H_2O.
II. 0,0413 g „ 5 ccm N bei 19° und 754 mm.
III. 0,2442 g „ nach Zeisel 0,2548 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	42,42	42,34	—	—	%
H	3,03	3,00	—	—	„
N	14,14	—	14,04	—	„
(CH_3)	7,57	—	—	6,63	„

Die Oxydation des Dinitro-m-methoxybenzaldehyds vom Schmp. 110° führte zu der bereits bekannten 4,6-Dinitro-3-methoxybenzoesäure vom Schmp. 188°. Versuche, welche die Überführung des Aldehyds in die entsprechende Säure bezweckten und die mit CrO_3 angestellt wurden, führten zu keinem befriedigenden Resultate, besser glückte die Oxydation mit Kaliumpermanganat. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des Aldehyds in viel siedendem Wasser unter andauerndem Schütteln mit einer heißen wäßrigen Lösung von Permanganat versetzt. Nach vollendeter Oxydation läßt man erkalten, trennt die Flüssigkeit vom Mangansuperoxyd durch Filtrieren, dampft das Filtrat vollständig ab und reibt den öligen, mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure angefeuchteten Rückstand kräftig mit einem Glasstabe, was ein Erstarren der öligen Masse zur Folge hat. Aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle gereinigt, bildet die Säure blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 188°. In Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther ist die Säure leicht löslich. Daß die gewünschte Säure vorliegt, zeigt die Analyse.

I. 0,1341 g gaben 0,1943 g CO_2 und 0,0285 g H_2O.
II. 0,1972 g „ 19,2 ccm N bei 18° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	39,67	39,52	—	%
H	2,48	2,37	—	„
N	11,57	—	11,28	„

Zur Charakterisierung dieser Säure sind die nachstehenden Derivate bereitet worden.

Kaliumsalz, $C_8H_5O_7N_2K$, durch Eindampfen der Lösung von Säure in der berechneten Menge Kaliumcarbonat und Krystallisieren des Rückstandes aus Alkohol in roten Plättchen erhalten, die sich als wasserfrei erwiesen, deren Farbe aber bei 105° intensiver wurde. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, etwas schwerer löslich ist es in Alkohol.

0,1368 g gaben 0,0425 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	13,89	13,94 %

Silbersalz, $C_8H_5O_7N_2Ag$. Zur Gewinnung dieses Salzes läßt man die mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzte wäßrige Lösung der Säure nach Zugabe von Silbernitrat etwa 2 Tage in einem dunklen Raume stehen. Die anfangs vorhandene starke weiße Trübung ist nach längerem Stehen verschwunden und starke, schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln haben sich abgeschieden, die in Ammoniak mit blaßgelber Farbe löslich sind. Die Krystalle erwiesen sich als wasserfrei und sind nicht mehr lichtempfindlich wie das bei Tageslicht gefällte Salz, das sich sofort schwärzte und keine Krystalle lieferte.

0,1346 g gaben 0,0420 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,98	31,20 %

Chlorid, $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2COCl$. Sorgfältig getrocknete Säure wird nach dem Verreiben mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen der Rückstand mit Äther behandelt. Aus dem filtrierten ätherischen Auszuge schied sich dann beim Stehen das Chlorid in viereckigen, starken, durchsichtigen, etwas rötlich gefärbten Plättchen ab, die bei 85° schmolzen, in Äther, nicht aber in Chloroform, Benzol und Ligroin löslich sind.

0,1654 g gaben 0,0925 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	13,61	13,85 %

Amid, $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2CONH_2$, entsteht, wenn man das Chlorid in heißem, 10prozent. alkoholischem Ammoniak löst

und nach Zugabe der gleichen Wassermenge einige Zeit kräftig schüttelt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet das Amid kleine blaßgelbe, balkenförmige Nadeln vom Schmp. 215°, die sich in Alkohol, Benzol und Äther leicht lösen, unlöslich aber in Wasser und Ligroin sind.

0,1398 g gaben 20,8 ccm N bei 18° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,42	17,29 %

Anilid, $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2CONHC_6H_5$. Dieses bildet sich, wenn man Chlorid und Anilin in wenig heißem Alkohol zusammenbringt und das sehr plötzlich sich ausscheidende Anilid nach dem Absaugen durch Waschen mit etwa einprozentiger Essigsäure von eventuell beigemengtem Anilinsalz befreit. Man erhält so schuppenförmige, an den Seiten abgestumpfte Krystalle vom Schmp. 215°.

0,1076 g gaben 12,2 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,24	13,17 %

Die genannte Säure, deren Derivate beschrieben sind, ließ sich nicht durch Erhitzen mit Natronkalk zum Dinitromethoxybenzol abbauen. Letzteres erhält man aus dem Dinitro-m-methoxybenzaldehyd vom Schmp. 110° sowohl beim Kochen mit wäßrigem Ammoniak als auch mit wäßriger Natronlauge.

Da alle mit dem 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd unternommenen Reduktionsversuche scheiterten, so ist der genannte Aldehyd mit Phenylessigsäure zur 4,6-Dinitro-3-methoxyphenylzimtsäure kondensiert worden, um mit dieser stabileren Säure Reduktionsversuche anzustellen, doch haben auch diese bisher nicht zu einem günstigen Ergebnis geführt.

β-4,6-Dinitro-3-methoxy-*α*-phenylzimtsäure, $C_{16}H_{12}O_7N_2 = C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2CH:C(C_6H_5)COOH$. Zur Gewinnung dieser Säure wurden 3,4 g des 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyds und 1,5 g phenylessigsaures Natrium (bei 120° getrocknet) mit 12 g Essigsäureanhydrid im Kölbchen etwa 2 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit gießt man die filtrierte Lösung in etwa 500 ccm Wasser, läßt längere Zeit stehen, löst das schließlich eine zähe Masse bildende Reaktionsprodukt in Nitrobenzol und läßt im Vakuumexsiccator

krystallisieren. Man gewinnt auf diese Weise feine farblose, in Wasser unlösliche, bei 160° schmelzende Nadeln.

0,1478 g gaben 10,2 ccm N bei 20° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,14	8,06 %

Ba-Salz, $(C_{16}H_{11}O_7N_2)_2Ba$, aus der Säure mit einer wäßrigen Anschüttelung von Bariumcarbonat in der Hitze bereitet, scheidet sich das Salz aus dem eingeengten Filtrate in Form kleiner gelber Plättchen ab.

0,1503 g gaben 0,0423 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	16,64	16,57 %

Derivate vom 2,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd vom Schmp. 156°

Phenylhydrazon, $C_{14}H_{12}O_5N_4$, aus Aldehyd und Phenylhydrazin in Eisessiglösung bereitet, bildet es tief orangerote Blättchen, die von eventuell beigemengtem essigsauren Phenylhydrazin durch Waschen mit Wasser befreit werden. Das bei 185° schmelzende Phenylhydrazon ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig löslich.

I. 0,1028 g gaben 0,2020 g CO_2 und 0,0340 g H_2O.
II. 0,1310 g „ 19,5 ccm N bei 19° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	53,16	53,59	— %
H	3,80	3,70	— „
N	17,75	—	17,47 „

Semicarbazon, $C_9H_9O_6N_5$, in wäßrig-alkoholischer Lösung aus den Komponenten bereitet, gibt der Abdampfrückstand nach dem Krystallisieren aus verdünntem Alkohol lange blaßgelbe, seideglänzende Nadeln, die bei 225° schmelzen, in Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol, Äther und Chloroform hingegen löslich sind.

I. 0,1502 g gaben 0,2101 g CO_2 und 0,0436 g H_2O.
II. 0,1173 g „ 25 ccm N bei 20° und 763 mm.

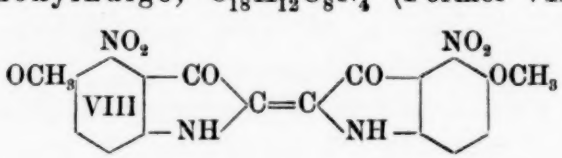
	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	38,12	38,15	— %
H	3,19	3,25	— „
N	24,73	—	24,93 „

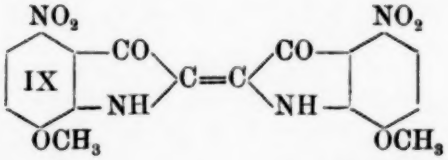
Oxim, $C_8H_7O_6N_3$, in wäßrig-alkoholischer Lösung in der üblichen Weise dargestellt, scheidet es sich beim Erkalten der Lösung aus und wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt. Es bildet weiße, bei 165° schmelzende Schuppen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich sind.

I. 0,1953 g gaben 0,2854 g CO_2 und 0,0507 g H_2O.
II. 0,1391 g „ 20,6 ccm N bei 19° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	39,84	39,85	— %
H	2,90	2,90	— „
N	17,42	—	17,41 „

4,4'-Dintro-5,5'-dimethoxyindigo bzw. 4,4'-Dinitro-7,7'-dimethoxyindigo, $C_{18}H_{12}O_8N_4$ (Formel VIII oder IX).





Für dieses Indigoderivat sind zwei Möglichkeiten denkbar. Welche der beiden Formen vorliegt oder ob ein Gemisch beider, hat bisher noch nicht festgestellt werden können, da die Gewinnung größerer Mengen auf Schwierigkeiten stößt. Die Bereitung erfolgte analog dem schon früher beschriebenen Indigoderivat. Aus der anfangs tief braungefärbten Flüssigkeit hatte sich nach etwa 8 Tagen ein amorpher Niederschlag abgeschieden, der gesammelt und wiederholt mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde. Im trockenen Zustande zeigte das Indigoderivat eine tiefbraune, im auffallenden Lichte eine mehr tiefblaue Farbe, das Produkt ist amorph und konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

0,1870 g gaben 21,8 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,59	13,52 %

Als der 2,6-Dinitro-3 methoxybenzaldehyd mit alkoholischem Ammoniak im Rohr unter Druck erhitzt wurde, konnte eine Veränderung der Ausgangssubstanz nicht erkannt werden. Kochen mit 15 prozent. wäßrigem Ammoniak lieferte ausschließlich das 1,2,4-Dinitroanisol vom Schmp. 88°.

Kocht man den Aldehyd vom Schmp. 156° mit 5 prozent. wäßriger Natronlauge und verfährt bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes analog dem früher schon beschriebenen Versuche mit dem bei 110° schmelzenden Aldehyd, so gelangt man zu denselben Abbauprodukten wie bei dem letztgenannten Aldehyde. Es resultiert ein in Alkali unlöslicher Teil vom Schmp. 88° und ein alkalilöslicher Teil vom Schmp. 113—114°. In ersterem liegt das 2,4-Dinitromethoxybenzol, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$, in letzterem 2,4-Dinitrophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$, vor. Die Abbauprodukte, die man also beim Kochen des 2,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyds mit Natronlauge erhält, sind die gleichen, wie sie der 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd bei gleicher Behandlung ergeben hat, hingegen führt die Oxydation des Aldehyds vom Schmp. 156° zu einer bei 195° schmelzenden noch unbekannten Säure $C_8H_6O_7N_2$, die beim Erhitzen mit Natronkalk das bei 88° schmelzende 1,2,4-Dinitroanisol liefert. Es kann sich in dieser Säure nur um eine 2,6-Dinitro-3-methoxybenzoesäure handeln.

2,6-Dinitro-3-methoxybenzoesäure, $C_8H_6O_7N_2$ (Formel III). Die Oxydation des Aldehyds zur entsprechenden Säure erfolgte in Eisessiglösung mit der berechneten Menge CrO_3. Nach etwa einstündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur wurde die überschüssige CrO_3 durch wenig SO_2 beseitigt, die Lösung fast zur Trockne eingedampft, das Chromoxydsalz mit Soda in der Wärme zersetzt und das vom Chromhydroxyd erhaltene Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Bisweilen sofort, manchmal aber auch erst nach längerem Stehen scheidet sich aus der sauren Flüssigkeit die Säure entweder als voluminöser Niederschlag oder in Form von feinen farblosen, langen Nadeln ab, die bei 195° schmelzen. Die Säure kann man aus wenig Wasser krystallisieren. Kommt die Säure aus wäßriger Lösung nicht zur Abscheidung, so zieht man am besten den trockenen Abdampfrückstand der wäßrigen Lösung

mit Äther aus. Außer in Wasser und Äther ist die Säure auch in Alkohol, Chloroform und Benzol löslich.

I. 0,1255 g gaben 0,1813 g CO_2 und 0,0321 g H_2O.
II. 0,1468 g „ 14 ccm N bei 19° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	39,67	39,42	— %
H	2,48	2,86	— „
N	11,57	—	11,19 „

Kaliumsalz, $C_8H_5O_7N_2K$, wurde in gelben Nadeln, die krystallwasserfrei sind, erhalten. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich.

0,1297 g gaben 0,0398 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	13,89	13,77 %

Silbersalz, $C_8H_5O_7N_2Ag$, farblose, in Ammoniak und in viel verdünnter Salpetersäure lösliche Nadeln. Darstellung und Verhalten ist analog dem Ag-Salz der 4,6-Dinitro-3-methoxybenzoesäure.

0,1742 g gaben 0,0529 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,98	30,37 %

Chlorid, $C_8H_5O_6N_2Cl$. Analog dem schon früher beschriebenen Chlorid bereitet, krystallisiert es aus Äther in hellgelben, bei 85° schmelzenden Krystalldrusen, die meist quadratische Form zeigen, in Äther und Chloroform sich lösen, nicht aber in Benzol und Ligroin.

0,2294 g gaben 0,1288 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	13,61	13,94 %

Amid, $C_8H_7O_6N_3$. Darstellung analog dem früher schon beschriebenen Amid. Aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen, bei 222° schmelzenden Nadeln krystallisierend. Das Amid ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol hingegen löslich.

0,1052 g gaben 16 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,42	17,64 %

Anilid, $C_{14}H_{11}O_6N_3$. Feine goldgelbe Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 243°, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

0,1392 g gaben 15,8 ccm N bei 19° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,24	13,22 %

Wird die Säure nach dem Verreiben mit der etwa vierfachen Menge Natronkalk im Reagenzglase einige Minuten auf 185—190° erhitzt, zieht man die Masse nach dem Erkalten mit Alkohol aus, verdünnt mit Wasser bis zur Trübung, klärt durch gelindes Erwärmen und läßt stehen, so scheiden sich zunächst goldgelbe, seideglänzende Krystalle vom Schmp. 87–88° ab, die nach dem Umkrystallisieren aus reinem Alkohol lange blaßgelbe Nadeln vom gleichen Schmp. liefern, in denen das schon wiederholt genannte 1,2,4-Dinitroanisol vorliegt.

2,6-Dinitro-3-methoxyphenylzimtsäure, $C_{16}H_{12}O_7N_2$. Aus dem bei 156° schmelzenden Dinitromethoxybenzaldehyd, trockenem, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 120° erhalten. Nach vollendeter Umsetzung lieferte Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser ein amorphes Produkt, das aus einem Alkohol–Nitrobenzolgemisch in farblosen, bei 255° schmelzenden Prismen erhalten wurde.

0,2138 g gaben 14,8 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,14	8,11 %

Silbersalz, $C_{16}H_{11}O_7N_2Ag$, erhält man, wenn man die in Ammoniak gelöste Säure nach Zugabe von Silbernitrat im Dunkeln einige Tage stehen läßt. Die so erhaltenen hellgelben Nadeln verändern sich am Lichte nicht, während eine bei Tageslicht bereitete Fällung des Silbersalzes sich sofort schwärzt. In Ammoniak ist das Salz löslich.

0,0936 g gaben 0,0222 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	23,92	23,72 %

Die mit der 2,6-Dinitro-3-methoxyphenylzimtsäure unternommenen Reduktionsversuche haben bisher zu einem positiveren Ergebnis nicht geführt.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über die Einwirkung von Bromcyclohexan auf Arylhydrazine. II

Von

M. Busch und **Anna Becker**

(Eingegangen am 11. April 1927)

In der ersten Abhandlung[1]) wurde mitgeteilt, daß das as. Cyclohexyl-o-tolylhydrazin im Gegensatz zur Meta- und zur Paraverbindung bei der Acylierung zwei Säurereste aufnehme, auch ein zweisäuriges Salz mit Chlorwasserstoff bilde. Die weitere Verfolgung dieser auffallenden Erscheinung hat nun ergeben, daß die frühere Angabe auf einem Irrtum beruht und die Reaktion zwischen Bromcyclohexan und o-Tolylhydrazin in anderer Weise verläuft. Eine Hexylierung des Hydrazins findet hier überhaupt nicht statt; unter dem Einfluß der Hydrazinbase wird vielmehr die stets als Nebenreaktion auftretende Bildung von Cyclohexen zur Hauptreaktion, der abgespaltene Bromwasserstoff legt sich an das Hydrazin und das entstandene Hydrobromid gibt dann im Zusammenwirken mit unveränderter Hydrazinbase Veranlassung zur Zerlegung der Hydrazinmolekel, wobei das dem Hydrazin entsprechende primäre Amin als eins der Spaltprodukte auftritt. Wir konnten uns an einer Reihe von primären Arylhydrazinen überzeugen, daß dieser Vorgang allgemein sich abspielt, wenn man Hydrazin und Hydrazinsalz (Hydrochlorid oder -bromid) miteinander erhitzt, wobei die Reaktion bei Temperaturen von 100—140° einsetzt und bei 160—180° mehr oder minder lebhaft wird, bei schnellem Steigern der Temperatur zuweilen bis zu explosions-

[1]) Dies. Journ. [2] 115, 186 (1927).

artiger Heftigkeit. Bezüglich des Verlaufs der Reaktion vergleiche die nachfolgende Abhandlung.

Die aus der Reaktion zwischen o-Tolylhydrazin und Bromcyclohexan hervorgehende Base hat sich also als o-Toluidin erwiesen, die früheren Angaben über Cyclohexyl-o-tolylhydrazin sind zu streichen und die vermeintlichen Hydrazone sind Schiffsche Basen der Form $C_7H_7.N{=}CHR$.[1])

Unsere weiteren Bemühungen, den Cyclohexylrest mittels Bromcyclohexan in o-Tolylhydrazin, auch unter Heranziehung des Natriumtolylhydrazins, einzuführen, blieben ohne Erfolg und diese hemmende Wirkung des Orthosubstituenten machte sich auch bei allen weiter untersuchten, orthosubstituierten Arylhydrazinen in gleicher Weise geltend. Daß hier jedoch sterische Verhältnisse nicht allein eine Rolle spielen, zeigte sich daran, daß auch p-Bromphenylhydrazin den Hexylrest nicht aufnahm, sondern analog den Orthoverbindungen p-Bromanilin lieferte. Offenbar übt die mit der Belastung der Molekel zunehmende Reaktionsträgheit hier die gleiche Wirkung aus.

Einwirkung von Bromcyclohexan auf o-substituierte Arylhydrazine

Untersucht wurden as. m-Xylylhydrazin, o-Anisyl-, o-Chlor- und o-Bromphenylhydrazin sowie α-Naphthylhydrazin. Der Prozeß verläuft im allgemeinen derart, daß beim Erhitzen der Komponenten (1 Mol. Bromid und 2 Mol. Hydrazin) über 90° die Masse Blasen zu werfen beginnt und Cyclohexen abdestilliert, bei 110—120° wird die Reaktion lebhafter und zugleich entweicht etwas Ammoniak. Nach etwa einer Stunde ist die Gasentwicklung beendet. Der Kolbeninhalt besteht jetzt im wesentlichen aus einem Gemenge von Hydrazin und dessen Hydrobromid. Geht man mit der Temperatur nun höher, so setzt die oben erörterte Zerlegung des Hydrazins ein, die bei schnellem Erhitzen auf 160—170° so heftig werden kann, daß der Kolbeninhalt herausgeschleudert wird oder ver-

[1]) Der frühere Irrtum ist wohl zunächst dadurch veranlaßt worden, daß der Stickstoffgehalt der Acyltoluidine mit denen der vermuteten Diacylhydrazine übereinstimmt, allerdings weichen die von meinem Mitarbeiter gelieferten analytischen Daten für die übrigen Verbindungen über die Fehlergrenzen von deren wirklicher Zusammensetzung ab. B.

kohlt. Bei vorsichtig geleiteter Operation scheiden sich in der flüssigen Reaktionsmasse Krystalle von Ammoniumbromid ab, deren Menge nach mehrstündigem Erhitzen bis schließlich auf 160—170° sich nicht mehr vermehrt; der Prozeß ist jetzt beendet. Man zieht nunmehr den Kolbeninhalt mit Chloroform aus, wobei Ammoniumbromid und eventuell noch unzersetztes Hydrazinhydrobromid zurückbleibt, während man aus der Lösung das entstandene primäre Amin als salzsaures Salz isolieren kann.

So erhielten wir aus as. m-Xylylhydrazin, o-Chlor-, o-Brom- und auch p-Bromphenylhydrazin die entsprechenden Aniline, beim α-Naphthylhydrazin trat dagegen bei Temperaturen über 140—150° eine tiefer greifende Zersetzung ein, so daß aus den dunklen, harzigen Rückständen reine Produkte nicht mehr zu isolieren waren. Da auch das o-Anisylhydrazin sehr zur Zersetzung neigte, haben wir hier den Versuch in Alkohol unter Druck bei 140° vorgenommen; das Ergebnis war das gleiche: neben etwas unverändertem Hydrazin, bzw. dessen Hydrobromid, fanden wir o-Anisidin als Hauptprodukt in der Reaktionsflüssigkeit vor.

p-Chlorphenylhydrazin und Bromcyclohexan

Der Prozeß — angewandt wurden wieder 2 Mol. Hydrazin auf 1 Mol. Bromid — verläuft zunächst unter den oben angegebenen Erscheinungen, es siedet etwas Cyclohexen ab, bei 120° wird die Reaktion lebhafter und nach einiger Zeit beginnen in dem Schmelzfluß Krystalle sich abzuscheiden; hält man die Temperatur dann noch 2—3 Stunden bei 130—135°, so ist der Kolbeninhalt vollkommen erstarrt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Chloroform behandelt, wobei das entstandene bromwasserstoffsaure Chlorphenylhydrazin in Blättchen zurückbleibt; aus dem Chloroformauszug fällt beim Einleiten von Salzsäure noch etwas von dem salzsauren Salz des primären Hydrazins aus, während das des neuen sekundären Hydrazins in Lösung bleibt. Das Chloroform wird nunmehr abdestilliert, der Rückstand mit Lauge behandelt und die Base mit Äther aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt nun beim Einleiten von Salzsäure das

Cyclohexyl-parachlorphenyl-hydrazin-hydrochlorid krystallin aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol–Äther erhält man das Chlorid in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol wie in Chloroform, erheblich schwerer in Wasser, aus dem es sich bei Gegenwart von etwas Salzsäure auch gut umkrystallisieren läßt.

0,0923 g gaben 0,0515 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{17}N_2Cl . HCl$:		Gefunden:
HCl	13,98	13,80 %

Die Base kommt aus Petroläther in derben, wasserhellen Kryställchen vom Schmp. 57—58° zur Abscheidung.

Benzoylverbindung,

$$\begin{matrix} ClC_6H_4 \\ C_6H_{11} \end{matrix} \!\!> N . NH . COC_6H_5$$

Wird Cyclohexyl-parachlorphenyl-hydrazin nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid behandelt, so fällt die Benzoylverbindung als bald erstarrendes, zähflüssiges Produkt an; durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gewinnt man sie in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 221°.

7,051 mg gaben 0,5292 ccm N bei 18° und 733 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{21}ON_2Cl$:		Gefunden:
N	8,53	8,49 %

as. Cyclohexyl-β-naphthyl-hydrazin,

$$C_{10}H_7(C_6H_{11})N . NH_2$$

Beim Zusammenschmelzen der Mischung aus Bromcyclohexan und der doppelten molekularen Menge β-Naphthylhydrazin macht sich bald die Abspaltung von Cyclohexen bemerkbar. Die Temperatur der Schmelze wurde 3 Stunden auf 130—135° gehalten und dann die krystallin erstarrte Masse mit Chloroform ausgezogen, wobei das entstandene bromwasserstoffsaure Naphthylhydrazin ungelöst zurückbleibt. Der Auszug wird zunächst von noch vorhandenem Naphthylhydrazin durch Einleiten von Salzsäure befreit, dann das Chloroform abdestilliert, der Rückstand mit Lauge behandelt und die so erhaltene sekundäre Hydrazinbase mit Äther aufgenommen. Aus der braunen Ätherlösung fiel beim Einleiten von Salz-

säure ein rosafarbenes, mehliges Produkt nieder, das, in wenig Alkohol gelöst und nach Möglichkeit mit Tierkohle entfärbt, auf Zusatz von Äther wieder in bräunlichen oder rötlichen Nadeln zur Abscheidung kam. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren läßt sich dies

Cyclohexyl-β-naphthyl-hydrazin-hydrochlorid

in fast farblosen, glänzenden Nadeln erhalten, die über 180° zu erweichen beginnen und bei 184—185° unter Blasenwerfen schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich auch in siedendem Wasser, aus dem es — namentlich auf Zusatz von Salzsäure — in wasserhellen, glasglänzenden Nadeln ausfällt.

5,696 mg gaben 0,512 ccm N bei 20° und 739 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2 . HCl$:		Gefunden:
N	10,12	10,17 %

Die Base, das Cyclohexyl-β-naphthyl-hydrazin, wird aus der wäßrigen Lösung des Chlorids durch Lauge als weißer Niederschlag gefällt, der, in Petroläther aufgenommen, beim Verdunsten des Solvens die Base in flachen Nadeln oder silberglänzenden Blättchen liefert. Schmp. 106°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther.

9,481 mg gaben 0,958 ccm N bei 13° und 726 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$:		Gefunden:
N	11,66	11,52 %

Benzal-cyclohexyl-β-naphthyl-hydrazon,

$$C_6H_5CH:N.N\begin{matrix}C_6H_{11}\\C_{10}H_7\end{matrix}$$

Fügt man zur alkoholischen Lösung des salzsauren Cyclohexyl-β-naphthyl-hydrazins Benzaldehyd in geringem Überschuß sowie Natriumacetat und erwärmt gelinde, so geht die Kondensation schnell vor sich. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrazon leicht ölig ab, wird aber bald fest; beim Umkrystallisieren aus Alkohol schießt es in feinen, fast farblosen Nadeln an, die bei 102° schmelzen. Leicht löslich in Äther und Benzol, von Alkohol wird das Hydrazon erst in der Wärme leicht aufgenommen.

11,884 mg gaben 0,872 ccm N bei 18° und 734 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{24}N_2$:		Gefunden:
N	8,53	8,53 %

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über den Zerfall des Phenylhydrazins in Gegenwart seiner Salze

Von

M. Busch

(Eingegangen am 11. April 1927)

Die im Laufe der voranstehenden Untersuchung gemachte Beobachtung über die Bildung von Anilinen aus primären Hydrazinen beim Erhitzen der letzteren mit ihren Salzen gab Veranlassung, den Vorgang näher zu verfolgen, zumal dieser Zerfall bei allen Operationen in Betracht zu ziehen ist, die mit Hydrazinen bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Säure vorgenommen werden oder bei denen Abspaltung von Säure erfolgen kann.

Phenylhydrazin erleidet wie die meisten primären Arylhydrazine bekanntlich schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck partiellen Zerfall unter Abspaltung von Ammoniak; nach R. Walther[1]) wird bei 300° eine vollkommene Spaltung im Sinne der Gleichung

$$2\,C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_6 + C_6H_5.NH_2 + N_2 + NH_3$$

herbeigeführt. Flemming Struthers[2]) berichtet, daß beim Schmelzen der Salze des Phenylhydrazins mit Quecksilber- und Kupfercyanid Zersetzung unter Bildung von Anilin, Benzol, Stickstoff und Ammoniak erfolgt. Die katalytische Spaltung haben späterhin Arbusow und Tichwinsky[3]) bei Gegenwart der Kupferhalogenide verfolgt mit dem Ergebnis, daß der Vorgang bei 140—145° sich abspielt und folgendermaßen verläuft:

$$3\,C_6H_5.NH.NH_2 + CuHal = 3\,C_6H_5.NH_2 + N_2 + NH_3 + CuHal$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] **53**, 471 (1896).

[2]) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1232.

[3]) Ber. **43**, 2295 (1910).

Wir konnten nun feststellen, daß der Zerfall des Hydrazins in Berührung mit seinen Salzen — zur Verwendung kam das Hydrochlorid — schon unter 100° langsam einsetzt, daß er in zweierlei Richtung, mit oder ohne Bildung von Benzol, stattfinden kann, und daß diese beiden Prozesse sich im Sinne folgender Gleichungen abspielen:

I. $2C_6H_5.NH.NH_2 + C_6H_5.NH.NH_2(HCl) = 3C_6H_5.NH_2 + N_2 + NH_4Cl$

II. $C_6H_5.NH.NH_2 + C_6H_5.NH.NH_2(HCl) = C_6H_5.NH_2 + C_6H_6 + N_2 + NH_4Cl$

Als Reaktionsprodukte konnten Anilin, Benzol, Stickstoff und Ammoniak bzw. Salmiak isoliert werden, und zwar trat Benzol erst bei bestimmter, höherer Temperatur auf. Die Spaltung nach der einen oder anderen Richtung hängt also wesentlich von der Temperatur ab. Durch Abfangen des entweichenden Stickstoffs ließ sich unter Berücksichtigung der übrigen Spaltstücke feststellen, daß bis 140° in langsam fortschreitender Reaktion die Hydrazinzerlegung nach Gleichung I, über 160° bis 175° in lebhafterem Tempo nach II erfolgt. Offenbar haben wir es in beiden Fällen mit einer katalytischen Wirkung des Hydrazinsalzes bzw. des Halogenwasserstoffs zu tun, der hier die Rolle der oben erwähnten Metallsalze übernimmt.

Versuche

Gemeinsam mit **Rob. Knoll**

Um den Verlauf des Spaltungsprozesses zu verfolgen, wurde in einer Versuchsreihe die Menge des bei verschiedenen Temperaturen entweichenden Stickstoffs, in der anderen die der übrigen Produkte bestimmt.

I. Bestimmung des Stickstoffs

Ein Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Stopfen wurde einerseits mit einem Kohlensäureentwickler, andererseits mit einem Absorptionsgefäß (verdünnter Schwefelsäure) für Ammoniak, dann mit dem Azotometer verbunden. Das in ein Paraffinbad tauchende Kölbchen wurde mit 0,54 g Phenylhydrazin (2 Mol.) und 0,36 g salzsaurem Salz (1 Mol.) beschickt,

die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt. Dann wurde das Paraffinbad langsam auf 135° gebracht, wobei schon unter 100° geringe Mengen Stickstoff entwickelt wurden; nach 7 Stunden schien die Reaktion fast beendet, deshalb ließ man jetzt die Temperatur auf 145° steigen, worauf nach einer Stunde Stickstoff nicht mehr entwich.

Gefunden wurden 59 ccm N bei 12° und 728 mm, d. h. 0,54 g Hydrazin lieferten 67,7 mg N.

Berechnet nach Gleichung I:		Gefunden:
N	12,96	12,54 %

Bei einem zweiten Versuch wurden 0,27 g Hydrazinbase und 0,36 g Salz, d. h. äquimolekulare Mengen (gemäß Gleichung II) angewandt. Die Temperatnr des Paraffinbades wurde schnell auf 160° gebracht und nach Verlauf einer Stunde während einer weiteren bei 175° gehalten, worauf die Reaktion beendet war.

Gefunden wurden 44,2 ccm N bei 11° und 732 mm, d. h. 0,27 g Hydrazin lieferten 50,9 mg N.

Berechnet nach Gleichung II:		Gefunden:
N	25,92	18,6 %

Daß hier der Wert für Stickstoff zu niedrig gefunden wird, kann nicht wundernehmen, da die Reaktion nach I, die nur die Hälfte N liefert, naturgemäß nicht auszuschalten ist.

II. Bestimmung der übrigen Spaltungsprodukte

Der mit 10,8 g Phenylhydrazin und 14,4 g Hydrochlorid[1]) beschickte Zersetzungskolben wurde mit absteigendem Kühler und einer in Eis–Kochsalzmischung liegenden Vorlage (Ente) verbunden; an diese schloß sich ein Absorptionsgefäß mit n/10-Schwefelsäure zur Bindung von Ammoniak. Die Wärmezufuhr wurde wieder mittels Paraffinbad und zwar derart vorgenommen, daß die Temperatur innerhalb von etwa 3 Stunden auf 160° stieg; bis dahin konnte ein Kondensat in der gekühlten Vorlage nicht wahrgenommen werden, dieses stellte sich erst ein, als die

[1]) Damit das fein pulverisierte Salz gleichmäßig von der Base durchtränkt wird, löst man das Hydrazin zuvor in etwa dem gleichen Volumen Äther, der dann durch gelindes Erwärmen leicht wieder zu entfernen ist.

Temperatur schließlich über 160—175° ging. Nachdem die Reaktion beendet, d. h. das Kondensat nicht mehr zunahm, wurde der Kolbeninhalt mit Chloroform extrahiert, wobei Salmiak und etwas salzsaures Phenylhydrazin zurückblieben, und das entstandene Anilin aus der Chloroformlösung als Hydrochlorid isoliert. So wurde gefunden:

0,163 g NH_3 } = 3,45 g NH_4Cl
2,94 g NH_4Cl }

11,5 g Anilin

1,34 g Benzol (nach Abtrennung geringer Mengen Anilin, die meist mit übergehen).

Diese Mengen liegen zwischen denen, welche sich für Gleichung I und II berechnen, was nach obigen Erörterungen ohne weiteres verständlich. Auffallen kann aber die sehr geringe Menge Benzol. Wir sind deshalb bei einem weiteren Versuch mit der Temperatur direkt auf 165° gegangen, wobei wegen zu stürmischer Reaktion das Paraffinbad zeitweilig entfernt werden mußte, und dann so bald wie möglich auf 175°. Tatsächlich wurde jetzt 2,34 g, also fast das Doppelte an Benzol erhalten; auch das ist freilich nur etwa ein Drittel der nach Prozeß II zu erwartenden Menge. Offenbar hat die Reaktion I doch schon soviel Hydrazinbase in Anspruch genommen, daß von dieser für die bei höherer Temperatur einsetzende Reduktion des Salzes nicht genügend mehr vorhanden. Tatsächlich wurden auch noch 3,8 g Hydrazinhydrochlorid in der Reaktionsmasse vorgefunden.

Schließlich haben wir uns durch einen besonderen Versuch noch vergewissert, daß bei Temperaturen bis 135° die Zerlegung des Hydrazins ohne Bildung von Benzol erfolgt. 5,4 g Phenylhydrazin wurden mit 7,2 g Chlorid in der angegebenen Apparatur 6 Stunden auf 135° erhitzt; trotzdem die Zerlegung nach dieser Zeit schon weit vorgeschritten war, hatte die in Kältemischung ruhende Vorlage nur um 10 mg zugenommen. Sobald die Temperatur über 160° stieg, war auch jetzt wieder die tropfenweise Bildung von Kondensat zu beobachten.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Lemberg (Lwów)

Über die Synthese und Derivate der Acridinsäure

Von

Leszek Hozer und **Stephan von Niementowski** (†)

(Eingegangen am 14. März 1927)

Die Chinolin-2,3-dicarbonsäure wurde vor fast 50 Jahren von Graebe und Caro erhalten und Acridinsäure genannt[1]), da man sie als Abbauprodukt des Acridins mit Kaliumpermanganat erhält. Nach Angabe obengenannter Forscher ist die Methode sehr unbequem und eignet sich nicht zur Darstellung größerer Mengen der Säure. Demzufolge haben sie die Säure nicht genug genau charakterisiert, keine Derivate derselben dargestellt, und mußten das äußerst interessante Thema, die Reaktionen der neuen o-Dicarbonsäure kennen zu lernen, unbearbeitet lassen.

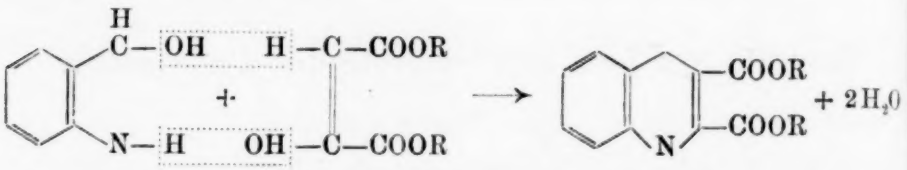
Seitdem es uns im Jahre 1924 gelungen ist, die Acridinsäure und deren Ester synthetisch darzustellen, war das Ansammeln genügender Quantitäten des Materials nur eine Kostenfrage, da die Synthese selbst mit großen Mengen von Ausgangsprodukten rasch verläuft und vollständig reine Produkte liefert.

Man kondensiert o-Aminobenzaldehyd mit Natriumverbindung des Oxalessigesters in Gegenwart von starken Alkalien. Demnach ist die Methode bekannten Friedländerschen Synthesen der Chinolinderivate ähnlich; unser Beispiel wirft aber auf den Mechanismus der Kondensation eine interessante Beleuchtung.

In der Natriumverbindung von Oxalessigester wird ausschließlich die Enolform ROOC—CH=CONa—COOR vermutet,

[1]) Graebe u. Caro, Ber. 13, 100 (1880).

der Körper besitzt demnach keine Methylen- oder Ketogruppen, die mit Aldehyd- oder Aminogruppen des o-Aminobenzaldehyds in Verbindung treten können. Der letztere scheint also nicht nach der gewöhnlich angenommenen Formel, sondern vielmehr als ein noch nicht bekanntes Dihydroderivat des Anthranils in die Reaktion einzutreten:



Die Lösung der Frage bedarf selbstverständlich eines besonderen Studiums, das wir uns vorbehalten wollen. Bis jetzt gibt es aber schon ein Merkmal, das die oben angeführte Anschauung zu bestätigen scheint: geht nämlich die Kondensation mit der Natriumverbindung des Oxalessigesters mit quantitativer Ausbeute, so reagiert der freie Ester in neutralen Lösungen nur teilweise, und desto schwächer, je weniger er „enolisiert" ist. Nach der hervorragenden Arbeit von Hantzsch[1]) verschiebt sich das Gleichgewicht der beiden tautomeren Formen des Oxalessigesters nach der Seite der Enolform, wenn man ein Lösungsmittel mit kleinerer Dielektrizitätskonstante anwendet; wenn also eine wäßrige Lösung von Oxalessigester fast nur die Ketoform enthält, so wird der Ester in Methylalkohol schon in 4,5%, in Äthylalkohol in 39%, in Äther oder Ligroin fast vollständig enolisiert.

In derselben Reihenfolge ergab sich die Ausbeute an Acridinsäure, wenn man o-Aminobenzaldehyd mit der entsprechenden kalten, einige Tage vorher bereiteten Lösung von Oxalessigester mischte. In Äther erhielten wir 60—70% der theoretischen Ausbeute, in Äthylalkohol etwa 50%, in Methylalkohol nur 25—35%, in Wasseremulsion entstanden Schmieren, in welchen man nur sehr kleine Mengen der Acridinsäure auffinden konnte. Direktes Erwärmen von beiden Körpern bis 50°, 100° oder höher ergab auch nur kleine Ausbeuten. Eine Mischung von o-Aminobenzaldehyd und freiem Oxalessigester, mit kaltem Alkohol versetzt, scheidet nach kurzer Zeit einen

[1]) Hantzsch, Ber. 24, 1195 (1891).

weißen, krystallinischen Niederschlag aus, der gegen 210° schmilzt und keine Estereigenschaften besitzt.

Für die von uns synthetisch dargestellte Acridinsäure treffen die Angaben von Graebe und Caro nicht vollständig zu: die genannten Forscher beschreiben die Verbindung als feine, gelbliche Nadeln, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, mit wenig Wasser erwärmt, gehen sie bei 70° in gelbliche Tafeln über, welche nur ein Molekül Wasser enthalten; bei 120—130° soll die Substanz unter Verlust von Krystallwasser und Kohlendioxyd in Chinolin-3-carbonsäure übergehen. Dagegen stellt sich die synthetisch dargestellte, gereinigte Säure als feine, vollständig farblose Nadeln vor, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, den Übergang in Tafeln haben wir schon bei niedrigerer Temperatur (67°) beobachtet, sowie den Verlust von H_2O und CO_2, der schon bei 105°, ja sogar beim Kochen der wäßrigen Lösung sehr langsam stattfindet.

Sie ist eine starke Säure; aus alkalischen Lösungen wird sie durch Essigsäure nur teilweise ausgefällt; die freie Säure löst sich ziemlich leicht in Alkaliacetaten. Mit Mineralsäuren bildet sie keine Salze. Alkaliacridinate sind in Wasser sehr leicht, die Erdalkali- und Schwermetallacridinate sehr schwer löslich. Sie bildet auch saure und übersaure Salze (mit Silber). In diesen, sowie auch in anderen Eigenschaften ist sie analogen o-Dicarbonsäuren sehr ähnlich. Sie bildet leicht ihr Anhydrid, neutrale und saure Ester, Amide, Anilide, ein Imid usw. Gegen die Einwirkung konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure ist sie sehr beständig: in konzentrierter H_2SO_4 löst sie sich unter Bildung von Anhydrid und kann dann ohne Veränderung bis 200° erhitzt werden.

Die Reaktionsfähigkeit ist im Vergleich mit der von Phthalsäure bedeutend schwächer; während die letztere mit Phenolen Phthaleine und Anthrachinone leicht schon beim Erwärmen mit Schwefelsäure bildet, haben wir analoge Reaktionen der Acridinsäure mit Phenolen bei Anwendung der Schwefelsäure als Kondensationsmittel nicht nachweisen können. Zur Kondensation mit Phenolen muß man sich erst des wasserfreien Aluminiumchlorids bedienen. Die betreffenden Versuche werden in besonderen Arbeiten behandelt.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial dienen: frisch bereiteter o-Aminobenzaldehyd und Natriumsalz des Oxalessigsäure-äthylesters. Das erste bereitet man nach Friedländer[1]) aus o-Nitrobenzaldehyd durch Reduktion mit schwach alkalischer Suspension von Ferrohydroxyd; das zweite nach Wislicenus[2]) durch Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf ein Gemisch von Oxalester und Essigester unter absolutem Äther.

Man bringt in einen Kolben von 1 Liter Inhalt 30 g o-Aminobenzaldehyd (das letztere kann mit Vorteil in konzentrierter ätherischer Lösung angewendet werden) und 60 g Natriumoxalessigester, übergießt mit 120 ccm Alkohol und 60 ccm Wasser, erwärmt in einem Wasserbade bei 40—50°, bis sich alles zu einer trüben Flüssigkeit gelöst hat; nachher erhitzt man zum Sieden und fügt allmählich während einer halben Stunde eine Lösung von 22 g KOH in 120 ccm Alkohol zu. Nach Abdestillieren des Alkohols dampft man den Rest auf dem Wasserbade mehrere Stunden ein, so lange, bis die Alkoholdämpfe sich nicht mehr spüren lassen; dann wird zur Trockne abgedampft, mit kaltem Wasser ausgelaugt und abfiltriert. Das Filtrat verdünnt man bis zum Inhalt von 1 Liter und fällt die Acridinsäure mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure. Der entstandene dicke Brei wird abgesaugt, in Natronlauge gelöst, nochmals verdünnt und gefällt, dann mit wenig Wasser im Wasserbade erwärmt, bis die feinen Nadeln der Acridinsäure in die wasserärmere Form kleiner Prismen übergehen. Man läßt die Flüssigkeit in größter Ruhe erkalten; dann krystallisiert der heiß gelöste Teil ausschließlich in Form von Prismen. Man saugt ab und trocknet in gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden oder im Trockenschrank bei 70—80°.

Das so gewonnene, schwach gelbliche Krystallmehl ist analysenrein. Durch wiederholtes Lösen in Alkalien, Fällen mit Salzsäure und Absaugen kann man vollständig farbloses Material erhalten. Die aus alkalischen Lösungen gefällten Nadeln haben die Zusammensetzung $C_9H_5N(COOH)_2.3H_2O$; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig.

[1]) Friedländer, Ber. **15**, 2572 (1882); **17**, 456 (1884).
[2]) Wislicenus, Ann. Chem. **246**, 315 (1888).

0,58655 g verbrauchten 43,34 ccm n/10-KOH.
0,21335 g gaben 0,3809 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.
5,096 mg „ 0,241 ccm N bei 23° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_5N(CO_2H)_2.3H_2O$:		Gefunden:
Äquiv.-Gew.	135,55	135,34
C	48,71	48,69 %
H	4,84	4,75 „
N	5,17	5,28 „

Mit wenig Wasser bei 68° oder höher erwärmt gehen die Nadeln in kleine, rhombische Prismen von der Formel $C_9H_5N(COOH)_2.H_2O$ über; die Prismen sind an der Luft haltbar, ihre Zusammensetzung ist so konstant, daß die Substanz sich vorzüglich zum Titerstellen der Kalilauge eignet.

0,51465 g verbrauchten 43,78 ccm n/10-KOH.
0,1691 g gaben 0,3481 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.
7,184 mg „ 0,390 ccm N bei 22° und 738 mm.

Berechnet für $C_9H_5N(CO_2H)_2.H_2O$:		Gefunden:
Äquiv.-Gew.	117,54	117,55
C	56,15	56,14 %
H	3,86	3,84 „
N	5,97	6,23 „

Bei 100—105° fängt die Substanz an, gleichzeitig H_2O und CO_2 zu verlieren, indem sie in Chinolin-3-carbonsäure übergeht. Bei 125° geht die Zersetzung rasch vor. Die dabei gewonnene Chinolin-3-carbonsäure ist ohne weiteres analysenrein; sie bildet sich als leichtes, farbloses Pulver, in verdünnten Alkalien sowie in Mineralsäuren leicht löslich, in Wasser fast unlöslich, leichter in Alkohol, krystallisierbar aus verdünnter (25 prozent.) Essigsäure.

2,5450 g Acridinsäure, $C_9H_5N(CO_2H)_2.H_2O$, ergab beim Erwärmen bis 140° 0,4766 g CO_2 und 0,1978 g H_2O und hinterließ 1,8680 g $C_9H_6N.COOH$. Die Theorie fordert 0,4768 g CO_2, 0,1952 g H_2O und 1,8730 g $C_9H_6N.COOH$.

0,6202 g verbrauchten 35,79 ccm n/10-KOH.
4,711 mg gaben 11,907 mg CO_2 und 1,611 mg H_2O.
4,76 mg „ 0,345 ccm N bei 23° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_6N.COOH$:		Gefunden:
Äquiv.-Gew.	173,06	173,30
C	69,35	68,93 %
H	4,08	3,83 „
N	8,09	8,10 „

Die krystallwasserfreie Acridinsäure läßt sich darstellen nur durch Erwärmen des Monohydrats mit 3 Teilen Eisessig und 1 Teil Essigsäure-anhydrid auf 100° und nachheriges Krystallisieren aus Eisessig. Sie besitzt die Form von sehr kleinen, leichten Nadeln; aus der Zimmerluft zieht sie langsam Wasser an, indem sie wieder in Monohydrat übergeht.

0,3092 g verbrauchten 28,40 ccm n/10-KOH.
0,2010 g gaben 0,4460 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
5,12 mg „ 0,298 ccm N bei 23° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_5N(CO_2H)_2$:		Gefunden:
Äquiv.-Gew.	108,53	108,52
C	60,80	60,50 %
H	3,25	3,28 „
N	6,46	6,50 „

In 1000 g Wasser löst sich:

Bei 17°	Bei 98°
0,82 g $C_9H_5N(CO_2H)_2.H_2O$	15 g $C_9H_5N(CO_2H)_2.H_2O$
oder	
0,67 g $C_9H_5N(CO_2H)_2.3H_2O$	
(entsprechend	
0,58 g $C_9H_5N(CO_2H)_2.H_2O$)	

Daraus folgt, daß die in 17° gesättigte Lösung des Monohydrats in bezug auf Trihydrat stark übersättigt ist. Beide Formen sind jedoch nebeneinander unter ihrer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur praktisch unbegrenzt haltbar.

In Alkohol, in Eisessig ist die Säure ziemlich leicht löslich, schwerer in Aceton, aus welchem sich sehr langsam schön ausgebildete Prismen des Monohydrats ausscheiden. In Benzol und Homologen ist anhydrische Säure ein wenig, die Hydrate dagegen gar nicht löslich.

Salze der Acridinsäure

Natriumsalz, $C_9H_5N(CO_2Na)_2.2H_2O$. Man neutralisiert feste Acridinsäure genau mit carbonatfreier Natronlauge und fällt das Salz aus der heißen Lösung durch Zusatz von Weingeist. Nach dem Erkalten saugt man den Krystallbrei ab und trocknet an der Luft. Feine, seidig glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser.

1,5974 g gaben 0,1936 g H_2O (120°).
0,4125 g „ 0,1633 g NaCl.

Berechnet für $C_9H_5N(CO_2Na)_2.2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	12,12	12,12 %
Na	15,5	15,6 „

Silbersalz. Aus der verdünnten Lösung des Natriumsalzes fällt $AgNO_3$ schwer lösliches, amorphes Silbersalz, das beim Kochen in prächtige, silberglänzende Schuppen übergeht. Oberhalb 110—120° zersetzt sich das Salz langsam, durch Tageslicht wird es braun-violett gefärbt.

I. 0,3528 g gaben 0,1750 g Ag.
II. 0,2957 g „ 0,1464 g Ag.
1,3649 g „ 0,0537 g H_2O (105°).

	Berechnet für $C_9H_5N(CO_2Ag)_2.H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Ag	48,07	49,60	49,65 %
H_2O	4,02	—	3,94 „

Bleiacetat fällt amorphes, farbloses Bleisalz.

I. 0,2874 g gaben 0,1618 g PbO.
II. 0,4533 g „ 0,3436 g $PbSO_4$.
1,0002 g „ 0.0012 g H_2O (110°).

	Berechnet für $C_9H_5N(CO_2)_2Pb$:	Gefunden: I.	II.
Pb	49,08	52,4	52,0 %
H_2O	0,00	—	0,12 „

Andere Schwermetallsalze, wie Kupfer-, Zink-, Eisenoxyd- und Bariumsalz sind auch sehr schwer löslich und fallen als amorphe Niederschläge. Das Strontiumsalz fällt aus 1—2 proz. Lösung von Natriumacridinat beim Zusatz von $Sr(NO_3)_2$ lange Zeit nicht aus, erst nach Zusatz von Spuren Methylalkohol krystallisieren schöne Nadeln eines sehr schwer löslichen Salzes. Calciumchlorid fällt kein Salz; beim Eindampfen oder Zusatz von Alkohol wird eine Gallerte gebildet.

Saures Silbersalz. Heiße Lösung von freier Acridinsäure in verdünntem Alkohol versetzt man mit Silbernitrat. Nach dem Erkalten krystallisieren feine, farblose Nadeln. Die Zusammensetzung des Salzes haben wir nicht feststellen können, da verschiedene Präparate verschiedene Werte des Silbergehaltes ergaben.

I. 0,3091 g gaben 0,0910 g Ag.
II. 0,30145 g „ 0,11485 g Ag.
III. 0,2352 g „ 0,0718 g Ag.
1,27065 g „ 0,03115 g H_2O (105°).

	Berechnet für $C_9H_5N(CO_2)_2HAg.{}^1/_2H_2O$ (?):	Gefunden: I.	II.	III.
Ag	32,41	29,50	38,10	30,53 %
H_2O	2,70	—	—	2,46 „

Mit Methyljodid bildet das Salz eine verwickelte Mischung von Estern neben freier Acridinsäure.

Übersaures Silbersalz. Heiße Lösung von Acridinsäure in verdünntem Alkohol versetzt man mit wenig Salpetersäure und überschüssigem Silbernitrat. Nach dem Erkalten krystallisieren feine farblose Nadeln des Salzes.

I. 0,4096 g gaben 0,08015 g Ag.
II. 0,15655 g „ 0,03105 g Ag.
0,1017 g „ 0,0337 g H_2O.

Berechnet für $[C_9H_5N(CO_2)_2]_2H_3Ag.H_2O$:		Gefunden: I.	II.
Ag	19,30	19,58	19,82 %
H_2O	3,22	—	3,06 „

Anhydrid der Acridinsäure

1 Teil Acridinsäure (Monohydrat) wird mit 7 Gew.-Teilen Essigsäureanhydrid unter stetem Schütteln bei 100° digeriert, bis alle feste Substanz gelöst ist ($^1/_2$—1 Stunde); dann wird noch ganz kurze Zeit bis 120° erwärmt und schließlich rasch, aber in größter Ruhe erkalten gelassen. Nach höchstens drei Stunden saugt man die ausgeschiedenen dicken Nadeln so schnell als möglich ab, wäscht mit wenig Essigsäureanhydrid und trocknet im Vakuum über H_2SO_4 und trockener Kalilauge. Ausbeute 60—70%. Aus dem Filtrate scheiden sich bald leichte Nadeln der wasserfreien Acridinsäure ab. Man kann aber den Rest der Substanz als Anhydrid ohne Verlust zurückgewinnen, indem man alle Essigsäure und deren Anhydrid im Vakuum bei 110° abdestilliert. Dieser Teil ist aber gewöhnlich durch Zersetzungsprodukte der Acridinsäure ein wenig verunreinigt und deshalb gelb oder sogar braun gefärbt.

Wenn zur Reaktion reine Acridinsäure angewandt wurde, ist der krystallisierte Teil des Anhydrids vollständig rein. Dicke, farblose Nadeln vom Schmp. 225°.

0,2650 g verbrauchten 26,71 ccm n/10-KOH.
0,1320 g gaben 0,3212 g CO_2 und 0,0302 g H_2O.
3,714 mg „ 0,239 ccm N bei 22° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_5N(CO)_2O$:		Gefunden:
Äquiv.-Gew.	99,52	99,22
C	66,31	66,35 %
H	2,53	2,54 „
N	7,04	7,23 „

Das Anhydrid wird von Wasser in der Kälte sehr langsam angegriffen, wobei direkt das Trihydrat der Acridinsäure gebildet wird. Heißes Wasser hydrolysiert das Anhydrid rasch; ebenso Alkohole, unter Bildung von sauren Estern. Aus großer Menge trockenem Xylol krystallisiert es unverändert.

Diäthylester

Er entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man 1 Mol neutrales, acridinsaures Silber mit 2 Mol Jodäthyl in ätherischer Lösung 8 Tage stehen läßt. Nach dem Abdampfen des Äthers erstarrt der zurückbleibende flüssige Ester in kurzer Zeit. Man krystallisiert ihn aus verdünntem Alkohol. Große rhombische farblose Prismen vom Schmp. 55—56°.

4,886 mg gaben 11,87 mg CO_2 und 1,70 mg H_2O.
4,183 mg „ 0,202 ccm N bei 21° und 738 mm.

Berechnet für $C_9H_5N(CO_2C_2H_5)_2$:		Gefunden:
C	65,91	65,98 %
H	5,54	5,48 „
N	5,13	5,45 „

Er löst sich äußerst leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in Ligroin, schwer in Wasser.

Der Diäthylester entsteht auch, wenn man wäßrige Lösung von o-Aminobenzaldehyd mit kleinem Überschuß von Natriumoxalessigester aufkocht und dann mit Essigsäure neutralisiert. Der Ester krystallisiert nach dem Erkalten in flachen Nadeln und Schuppen.

Dimethylester

Darstellung und Ausbeute wie beim Diäthylester. Ebenso läßt er sich gewinnen durch Zusammenschmelzen bei 100° von äquivalenten Mengen Oxalessigsäuredimethylester und o-Aminobenzaldehyd (2—3 Stunden), Auslaugen mit kleiner Menge Äther und nötigenfalls Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol. Ausbeute fast quantitativ. Krystallisiert aus Methylalkohol oder Benzol in farblosen, großen rhombischen Prismen vom Schmp. 107—108°.

4,892 mg gaben 11,41 mg CO_2 und 1,915 mg H_2O.
3,160 mg „ 0,164 ccm N bei 23° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_5N(CO_2CH_3)_2$:		Gefunden:
C	63,67	63,61 %
H	4,53	4,38 „
N	5,72	5,79 „

In Wasser oder Ligroin fast unlöslich, löst sich in 30 Gew.-Teilen Methylalkohol bei 17°, sehr leicht in heißem CH_3OH oder Benzol.

Diamid

Es entsteht bei 8tägigem Aufbewahren von Dimethyl- oder Diäthylester in bei 0° gesättigtem wäßrigen Ammoniak in der Kälte unter öfterem Schütteln. Kleine, farblose Nadeln, die sich selbst in Pyridin schwer lösen (1 Teil Substanz in 80 Teilen heißem, in 160 Teilen kaltem Pyridin); in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Essigsäure ist die Substanz fast unlöslich. Bei 250—270° sintert die Substanz ein wenig, indem sie unter Verlust von NH_3 das Imid der Acridinsäure bildet; weiter erwärmt, schmilzt sie bei 314—315°, so wie das auf andere Weise dargestellte Imid.

I. 0,1519 g gaben 0,3391 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
II. 4,389 mg „ 9,794 mg CO_2 und 1,684 mg H_2O.
2,865 mg „ 0,510 ccm N bei 20° und 725 mm.

	Berechnet für $C_9H_5N(CONH_2)_2$:	Gefunden: I.	II.
C	61,37	60,88	60,86 %
H	4,22	4,28	4,26 „
N	19,54	—	19,31 „

Der saure Äthylester

Er entsteht beim Erwärmen von Anhydrid mit 2—3 Gew.-Teilen absolutem Alkohol. Nachdem sich das ganze Anhydrid gelöst hat, kühlt man ab und krystallisiert den ausgeschiedenen Ester aus verdünntem Alkohol. Farblose, rhombische Tafeln aus Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien, Essigsäure und Alkohol. Schmp. 170—172°, etwas höher beginnt langsame Zersetzung unter Ausscheidung von CO_2.

0,1298 g gaben 0,3019 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
5,814 mg „ 0,306 ccm N bei 22° und 737 mm.

Berechnet für $C_9H_5N.CO_2H.CO_2C_2H_5$:		Gefunden:
C	63,67	63,43 %
H	4,52	4,70 „
N	5,73	5,90 „

Der saure Methylester

Die Entstehung und Eigenschaften sind vollkommen denen des sauren Äthylesters analog; er besitzt jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sintert bei 174—176° und schmilzt unter heftigem Aufschäumen.

0,10785 g gaben 0,2456 g CO_2 und 0,0375 g H_2O.
4,765 mg „ 0,261 ccm N bei 25° und 734 mm.

Berechnet für $C_9H_5N.CO_2H.CO_2CH_3$:		Gefunden:
C	62,31	62,16 %
H	3,93	3,89 „
N	6,07	6,07 „

Das saure Amid

Am bequemsten läßt es sich darstellen durch Erwärmen von Anhydrid unter Benzol in trockenem Ammoniakstrom, oder Übergießen des ersteren mit starkem alkoholischen Ammoniak. Die sauren Äthyl- oder Methylester gehen auch in das saure Amid über, wenn man sie mit starkem wäßrigen Ammoniak längere Zeit aufbewahrt. Nach Abdestillieren des Benzols oder Alkohols löst man das zurückgebliebene Ammonsalz des Amids in wenig Wasser und filtriert. Nach Ansäuern mit Salzsäure (nicht Essigsäure!) fällt das Amid in Form von gelblichen, rhombischen Tafeln langsam aus. Es läßt sich aus heißem Wasser oder Alkohol krystallisieren. Beim Erwärmen sintert es und schäumt dann heftig auf bei 174—176°, indem es CO_2 und H_2O abspaltet; nachher erstarrt es, um erst bei 190—200° wieder flüssig zu werden. In den Zerfallprodukten wurde das Imid der Acridinsäure in reichlicher Menge aufgefunden.

0,1823 g gaben 0,4086 g CO_2 und 0,0607 g H_2O.
7,880 mg „ 0,920 ccm N bei 24° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_5N.CO_2H.CONH_2$:		Gefunden:
C	61,15	61,13 %
H	3,73	3,72 „
N	12,96	13,00 „

Bei der Bildung von sauren Estern und saurem Amid haben wir stets Spuren eines anderen, wahrscheinlich isomeren Körpers wahrnehmen können, welcher aber wegen seiner

leichten Löslichkeit und kleiner Menge sich nicht in reinem Zustande darstellen ließ.

Die beiden sauren Ester und das saure Amid sind als α-substituierte Derivate der Acridinsäure anzusehen, wie es Kirpal[1]) bei analogen Derivaten der Chinolinsäure bewiesen hat. Versuche, diese Anschauung zu bestätigen, sind unternommen worden.

Das Imid

Man übergießt 1 g saures Amid mit 10 g 100prozentiger Schwefelsäure; das Amid wird leicht und mit bemerkbarer Wärmeentwicklung aufgelöst. Man gießt die kalte Flüssigkeit in 50—100 g eiskalten Weingeist unter Umrühren; bald fällt chemisch reines Imid in gelblichen, seidenglänzenden Nadeln oder auch als gelbliches Krystallmehl aus. Die Ausbeute ist sehr gut (gegen 85%). Schmp. 314—315° unter geringer Zersetzung.

Aus Essigsäure oder Alkohol krystallisiert die Substanz in flachen, gelblichen, glänzenden Nadeln. In Benzol und Homologen ist es schwer löslich, leicht in konzentrierten Säuren und Alkalien.

0,1337 g gaben 0,3274 g CO_2 und 0,0373 g H_2O.
4,03 mg „ 0,515 ccm N bei 22° und 734 mm.

Berechnet für $C_9H_5N(CO)_2NH$:		Gefunden:
C	66,65	66,78 %
H	3,05	3,12 „
N	14,14	14,28 „

Wir haben das Imid auch durch Erhitzen des Diamids bis 300° erhalten. Es entsteht unter Verlust von NH_3 vollständig reines Imid in quantitativer Ausbeute.

Das saure Anilid

Man gewinnt es leicht durch Mischen äquivalenter Mengen Acridinsäure-anhydrid und Anilin. Das Gemisch erwärmt sich stark und erstarrt sogleich zu einer weißen Masse. Da dabei eine kleine Menge von Dianilid entsteht, laugt man zweckmäßig die Masse mit verdünntem, heißem Natriumhydroxyd aus und filtriert; das Filtrat wird angesäuert und das aus-

[1]) A. Kirpal, Monatsh. 21, 957.

geschiedene Anilid aus verdünntem, nicht zu heißem Alkohol krystallisiert. Farblose Nadeln, die gegen 187° sintern und unter Aufschäumen schmelzen.

0,1620 g gaben 0,4146 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
2,274 mg „ 0,198 ccm N bei 23° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_5N.CO_2H.CONHC_6H_5$:		Gefunden:
C	69,83	69,81 %
H	4,15	4,25 „
N	9,59	9,73 „

Beim Kochen mit Alkohol, Eisessig oder Essigsäureanhydrid geht die Substanz langsam in das Phenylimid der Acridinsäure über.

Das Dianilid

Man gewinnt es als Nebenprodukt bei der oben angeführten Kondensation des Anhydrids mit Anilin. Die durch verdünnte Natronlauge nicht gelöste Substanz wird aus großer Menge Alkohol krystallisiert. Feine, farblose Nadeln, die auf dem Filter beim Absaugen einen papierähnlichen Überzug bilden. Die Substanz ist in Alkohol schwer, leichter in Eisessig löslich. Gegen 245° sintert sie unter Abscheidung von Anilin, um dann erst bei 314—315° zu schmelzen (d. h. einige Grade unter dem Schmelzpunkt des Phenylimids).

3,50 mg gaben 0,354 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_9H_5N(CONHC_6H_5)_2$:		Gefunden:
N	11,43	11,41 %

Das Phenylimid der Acridinsäure

Das rohe, saure Anilid wird längere Zeit mit Eisessig oder besser mit Essigsäureanhydrid auf 120° erwärmt. Zuerst löst sich die ganze Menge der Substanz; nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung des Phenylimids. Man krystallisiert es, wenn notwendig, aus großer Menge Alkohol oder Eisessig. Flache, gelbliche Nadeln vom Schmp. 319—320°.

0,1223 g gaben 0,3336 g CO_2 und 0,0396 g H_2O.
4,245 mg „ 0,392 ccm N bei 23° und 734 mm.

Berechnet für $C_9H_5N(CO)_2NC_6H_5$:		Gefunden:
C	74,55	74,39 %
H	3,59	3,62 „
N	10,21	10,28 „

Das Filtrat nach dem Absaugen des Phenylimids enthält, insbesondere wenn man vorher die Temperatur von 120° überschritten hat, eine Substanz, die durch Wasser ausgefällt werden kann. Es sind farblose, flache Nadeln vom Schmp. 212°, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Die Substanz ist als ein Anilid der Chinolin-mono-carbonsäure anzusehen, das aus saurem Anilid der Acridinsäure unter CO_2-Verlust entstand.

I. 0,1818 g gaben 0,5152 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.
II. 0,1465 g „ 0,4159 g CO_2 „ 0,0656 g H_2O.
3,57 mg „ 0,367 ccm N bei 24° und 734 mm.

	Berechnet für $C_9H_6NCONHC_6H_5$:	Gefunden: I.	II.
C	77,39	77,29	77,42 %
H	4,87	4,87	5,01 „
N	11,29	—	11,45 „

Lwów, April 1926.

Bemerkung zu der Arbeit von H. B. Baker: Zustandsveränderungen von Substanzen beim Trocknen

Von

D. Balarew

[Aus dem Anorganischen Institut der Universität Sofia]

(Eingegangen am 7. März 1927)

H. B. Baker[1]) hat eine Anzahl Flüssigkeiten über P_2O_5 9—28 Jahre lang getrocknet und festgestellt, daß dabei eine Erhöhung ihrer Siedetemperatur und eine Vergrößerung des spezifischen Gewichts stattfindet. Er erklärt seinen Befund durch eine Vermehrung der Molekularkomplexität der untersuchten Flüssigkeiten beim Trocknen. Nun können aber zwischen dem P_2O_5 und den Dämpfen einiger der untersuchten Flüssigkeiten Additionsreaktionen verlaufen. So addiert das P_2O_5 C_2H_5OH[2]) und $C_2H_5OC_2H_5$[3]) unter Bildung von Phosphorsäureestern, unter denen es solche gibt, die unzersetzt flüchtig sind. Es war somit von Interesse, festzustellen, ob die Veränderungen in den Eigenschaften einiger der von Baker getrockneten Flüssigkeiten nicht ein Resultat der Bildung flüchtiger Phosphate wäre, die in den getrockneten Flüssigkeiten gelöst sind.

Ich habe die Bakerschen Versuche mit CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_6H_6, C_6H_{14} und $C_2H_5OC_2H_5$ wiederholt. In den einen Schenkel eines U-förmigen Gefäßes wurde resublimiertes P_2O_5, in den anderen die betreffende Flüssigkeit eingeführt. Das ganze System wurde auf -20^0 abgekühlt, so gut wie möglich evakuiert und dann zugeschmolzen. Schon nach einigen Wochen verliert das P_2O_5 seine feinkrystallinische Struktur. Nach $3^1/_2$ Jahren wurden die Gefäße geöffnet und die Flüssig-

[1]) Chem. Zentralbl. **1922**, III, 1077.
[2]) Dies. Journ. [2] **104**, 368 (1922).
[3]) Ber. **43**, 1658 (1910).

keiten fraktioniert. Alle Flüssigkeiten hinterließen dabei Rückstände, die durch mehrtägiges Kochen am Rückflußkühler mit verdünnter Kalilauge verseift wurden. Die dabei entstehenden wäßrigen Lösungen enthielten große Mengen von PO_4'''. Sogar bei dem Versuche mit Hexan waren das 0,3% von dem Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs.

Somit zeigen meine Versuche, daß P_2O_5 mit der Zeit die Dämpfe von CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_6H_6, C_6H_{14} und $C_2H_5OC_2H_5$ addiert unter Bildung der entsprechenden Phosphate, und daß die Dämpfe von einigen davon wieder in die zu trocknenden Flüssigkeiten übergehen. Dadurch ist die Bakersche Schlußfolgerung, daß beim Trocknen dieser Flüssigkeiten „Zustandsveränderungen" stattfinden, experimentell widerlegt, und das um so mehr, als das P_2O_5, bald nach dem Verschließen des Systems infolge der Addition der entsprechenden Flüssigkeiten, seine Rolle als Trockenmittel nicht mehr zu spielen vermag.

Zur Darstellung des Physostigmins

Von

F. Chemnitius

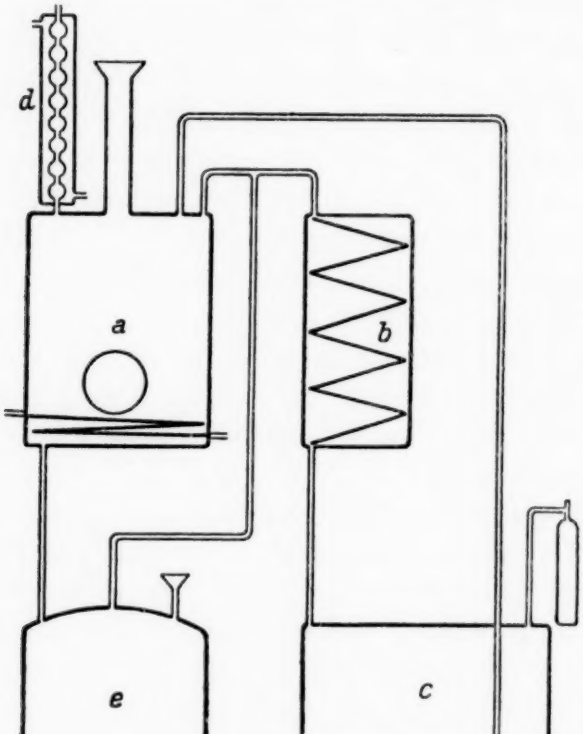
(Eingegangen am 14. März 1927)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Physostigmins, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, verarbeitet man die Calabarbohnen, die Samen des in Afrika heimischen Strauches Physostigma venenosum, deren Gehalt an präformiertem Physostigmin außer dem Hauptalkaloid Eseridin durchschnittlich 0,3% beträgt. Im allgemeinen ist dieser ziemlich gleichmäßig und der Preisunterschied zwischen Rohmaterial und Fertigprodukt so bedeutend, daß eine größere oder kleinere Ausbeute, selbstverständlich innerhalb normaler Grenzen, keine wesentliche praktische Auswirkung hat. Die äußere Beschaffenheit der Droge ist für ihre Beurteilung nebensächlich, zumal sich ältere, durch Wurmfraß stark beschädigte Bohnen oft als sehr alkaloidreich erwiesen, weil dabei nur das Eiweiß des Kernes zerstört wird, während die alkaloidführende Schale unberührt bleibt. Falls eine Voruntersuchung vorgenommen wird, so entspricht sie im Prinzip der technischen Darstellungsmethode, jedoch begnügt man sich dabei mit der Wägung des firnisartigen, durch Verdunstung des Extraktionsmittels erhaltenen Rohalkaloids, ohne es weiter zu reinigen.

Vor der Verarbeitung der Droge ist es von außerordentlicher Wichtigkeit, sich davon zu überzeugen, daß nicht nur sämtliche Rohmaterialien, sondern auch die Fabrikationsräume nicht die geringste Spur von Ammoniak enthalten, da sonst unter Bildung von Rubreserin, $C_{13}H_{16}N_2O_2$, eine Rotfärbung des Präparates eintritt, die sich nicht wieder entfernen läßt. Vorsichtshalber destilliert man vorher den während des Fabrikationsprozesses verwendeten Äther über verdünnter Schwefelsäure.

In einer Schlagkreuzmühle werden dann 500 kg Bohnen zu einer grießförmigen Körnung gemahlen, mit etwa 50—60%

des Eigengewichtes einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat in einem Holzkasten gut durchfeuchtet und 2 Stdn. zum Antrocknen auf einem Leinwandtuch ausgebreitet. Dann füllt man das Drogenmehl auf eine Strohunterlage in einen mit Heizschlange versehenen, 4 cbm fassenden kupfernen Extraktionszylinder (*a*) in der Weise, daß man diesen zunächst bis zu $^1/_6$ seiner Höhe mit Äther, der aus einem außerhalb des Fabrikationsgebäudes in die Erde eingelassenen Reservoir (*c*)



mittels komprimierten Stickstoffs hochgedrückt wird, beschickt, darauf die Hälfte des Mahlgutes zusetzt, wieder Äther zulaufen läßt, den Rest der Droge einschüttet und schließlich mit Äther überschichtet. Auf diese Weise erreicht man trotz der relativen Schwere des Drogenmehles einen glatten Durchgang des Äthers und extrahiert unter leichtem Anwärmen, wobei sich der siedende Äther in einem kupfernen Rückflußkühler (*d*) wieder kondensiert. Nach Verlauf von 2 Stunden wird die Hauptmenge der ätherischen Lösung nach einer mit Blei aus-

gekleideten, 1 cbm fassenden Destillationsblase (*e*) abgelassen und mit Äther ergänzt. Den Extrakt konzentriert man bis zur Hälfte seines Volumens, kondensiert den überdestillierenden Äther in einem aus Kupfer bestehenden Kühler (*b*) und leitet ihn nach dem Tank (*c*) zurück. Im ganzen extrahiert man 7 mal nacheinander mit Äther, destilliert die in der Droge zurückgehaltenen Anteile davon durch den Kühler (*b*) nach dem Reservoir (*c*) ab, konzentriert die vereinigten Extrakte auf etwa 100 Liter, setzt 50 Liter einer 3 prozent. Schwefelsäure sowie 3 kg Paraffin vom Schmp 40—42° zu und treibt den Äther völlig ab, indem man dabei aber wegen der leichten Zersetzlichkeit des Physostigmins nicht über 75° erhitzt. Wenn die Operation beendet ist, zieht man die warme saure Lösung nach einem 150 Liter fassenden Tontopf mit Auslauf ab, setzt 10 kg einer wäßrigen, konzentrierten Lösung von Schwefliger Säure zu und läßt das Gemisch innerhalb 24 Stunden erkalten. Anschließend wird die wäßrige Lösung nach dem Abheben des erstarrten Paraffinkuchens in Porzellanschalen verteilt, auf einem Wasserbade nochmals auf 75° erwärmt, durch einen Spitzbeutel filtriert und nach dem Erkalten zur Entfernung der letzten Fettreste portionsweise mit vollkommen alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Zur Gewinnung der in dem Paraffinkuchen zurückgehaltenen Alkaloidmengen wird dieser zweimal mit 3 prozent. Schwefelsäure erhitzt und nach der jeweiligen Erstarrung des Paraffins die saure Lösung mit in den normalen Fabrikationsgang gegeben. Die vom Fett befreite Alkaloidlösung wird in 15 Liter fassenden Rollflaschen mit Äther überschichtet und vorsichtig mit Natriumbicarbonat das Physostigmin ausgefällt, das sogleich in dem Äther gelöst wird. Dabei erfolgt wegen der Kohlensäureentwicklung ein starkes Schäumen, und es ist deshalb zweckmäßig, das Gemisch nicht zu stark zu schütteln und das Entweichen der Kohlensäure durch Druck der Hand auf die Flaschenöffnung zu regulieren, damit die Bildung einer Emulsion verhindert wird, die sonst leicht eintritt und die Abtrennung der Ätherschicht sehr erschwert. Insgesamt erneuert man den Äther während der Ausfällung 6 mal, trocknet die vereinigten ätherischen Lösungen über Kaliumcarbonat und destilliert den Äther bis auf ungefähr 2,5—3 Liter ab. Noch in warmem Zustande wird diese Lösung

in ein entsprechend großes Becherglas gegossen, mit einem Physostigminkrystall geimpft und der Krystallisation überlassen, wobei man diese anfangs durch Umrühren so oft wie möglich stört und schließlich über Nacht durch Stehen im Eisschrank beendet. Im Verlaufe des ganzen Fabrikationsprozesses muß für eine schnelle Aufeinanderfolge der einzelnen Manipulationen Sorge getragen werden, weil einerseits die Möglichkeit einer Zersetzung des Physostigmins besteht, andererseits seine vorzeitige Krystallisation eintreten kann, die zu Verlusten führt. Das über Nacht auskrystallisierte Alkaloid wird abgesaugt, mit etwas Äther nachgewaschen sowie bei 40—50° getrocknet und bildet in diesem Zustande ein schwach gelblich gefärbtes Pulver von solcher Reinheit, daß es in den meisten Fällen direkt auf seine Salze verarbeitet werden kann. Sollte es allerdings einen durchdringenden, narkotischen Geruch besitzen, so ist es zu einer direkten Umsetzung nicht geeignet und muß erst über das Salicylat hinweg, wie nachstehend bei der Aufarbeitung der Laugen erörtert, gereinigt werden.

Aus der resultierenden Mutterlauge wird unter allen Umständen sofort nach der Isolierung der Krystalle die noch darin enthaltene Base in das salicylsaure Salz übergeführt, indem man unter Umrühren reine Salicylsäure zusetzt, bis eine schwache Trübung wahrzunehmen ist. Sobald nach Reiben mit einem Glasstab die Krystallisation begonnen hat, fährt man mit dem Salicylsäurezusatz so lange fort, wie noch eine Fällung erfolgt. Innerhalb 24 Stunden ist die Ausscheidung beendet, man saugt die Krystalle ab, wäscht mit Äther bis zur Farblosigkeit des Filtrates nach und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Mutterlaugen ergeben nach dem Abdestillieren des Äthers rotbraune Schmieren mit einem intensiven narkotischen Geruch, die gesammelt und später nach der angegebenen Methode nochmals aufgearbeitet werden. Je 1 kg des Rohsalicylats löst man in der doppelten Menge reinen Methylalkohols heiß auf, füllt in ein 12 Liter fassendes Standgefäß und fällt mit einem großen Überschuß von Äther unter Rühren mit einem Glasstab das reine salicylsaure Physostigmin aus, das nach Stehen über Nacht im Eisschrank in der bekannten Weise weiter verarbeitet wird, während aus den Mutterlaugen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels rotbraune Schmieren resultieren, deren Auf-

arbeitung zusammen mit anderen Endprodukten vorgenommen wird. In einer Porzellanschale wird das getrocknete Salicylat mit der 4 fachen Menge 3 prozent. reiner kalter Schwefelsäure gelöst, dazu für jedes Kilo Salicylat 2 Liter einer konzentrierten Lösung von Schwefliger Säure gegeben, das Gemisch auf einem Wasserbade 20 Minuten auf annähernd 100° erhitzt, zum Erkalten abgestellt und die abgeschiedene Salicylsäure abgesaugt. Das schwach rötlich oder gelblich gefärbte Filtrat schüttelt man in einer 15 Liter fassenden Flasche zur vollständigen Entfernung der Salicylsäure 2—3 mal mit Äther aus, alkalisiert bei gleichzeitiger Überschichtung mit Äther mittels Natriumbicarbonat nach der beschriebenen Methode und erhält aus der abgetrennten ätherischen Lösung, falls man bis zur Krystallbildung konzentriert, durch Krystallisation über Nacht die Base in schwach gelblich gefärbten Prismen, die allen Ansprüchen auf Reinheit genügen.

Meistens wird jedoch die ätherische Lösung derselben gleich weiter auf das Salicylat oder das Sulfat verarbeitet.

Physostigminsalicylat

Äquimolekulare Mengen der nach dem Abdunsten des Äthers gewonnenen Physostigminbase und sublimierte reine Salicylsäure werden einzeln in möglichst wenig Methylalkohol kalt gelöst, in einer braunen, weithalsigen Flasche zusammengegossen und unter Umrühren zunächst mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, wobei sofort die Ausscheidung des Salicylats beginnt. Hat diese aufgehört, was man an einer Schlierenbildung erkennen kann, so setzt man nochmals die gleiche Menge Äther zu und beendet durch 12 stündiges Stehen die Krystallisation. Nach dem Absaugen wird das salicylsaure Salz mit Äther nachgewaschen und bei 50—60° getrocknet. Aus den Mutterlaugen erhält man nach dem Konzentrieren bis zur Sirupkonsistenz durch Fällung mit Äther noch kleinere Mengen Salicylat, die aber erst nochmals gereinigt werden müssen.

Physostigminsulfat

Zur Herstellung von Physostigminsulfat löst man je 300 g der durch Abdestillieren des Äthers als Rückstand gewonnenen

Base in warmen Aceton auf, filtriert in eine mit Aceton ausgespülte, 3 Liter fassende Flasche, kühlt bis auf Zimmertemperatur ab und fügt dann bei Eiswasserkühlung unter Umrühren die entsprechende Menge eines mit 3% Schwefelsäure versetzten Acetons langsam zu. Dabei muß man beachten, daß stets Base im Überschuß bleibt, und deshalb bewahrt man ein kleines Quantum der Basenlösung zur endgültigen Korrektion des Gemisches auf. Der Säurenachweis geschieht in der Weise, daß man einen Tropfen der Lösung mit 1 ccm Wasser verdünnt und mit Lackmuspapier prüft. Besitzt die Lösung die erforderliche Alkalität, so impft man mit einem Krystall von Physostigminsulfat, verschließt das Gefäß luftdicht und unterstützt die weitere Krystallisation durch nochmalige Zugabe von 500 g Aceton und eventuell der gleichen Menge Äther, indem man aber ein durch den Ätherzusatz mögliches Zusammenballen des Salzes vermeiden muß. Wenn dies trotzdem eingetreten ist, so kann man durch Zugabe von Aceton die Konglomerate zerstören. Durch Stehen der Lauge im Eisschrank beendet man über Nacht die Krystallisation, saugt ab, wäscht den Krystallkuchen mit wenig Aceton und dann mit Äther nach und trocknet zunächst ohne Aufenthalt wegen der Hygroskopie im ätherfeuchten Zustande das Sulfat innerhalb 24 Stunden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Erst dann kann das Präparat nochmals 5—6 Stunden bei 50—60° getrocknet werden und bildet so das reine Physostigminsulfat, das sofort luftdicht verpackt werden muß.

Die Ausbeute an Physostigminbase beträgt, bezogen auf die Droge, annähernd 0,3%, die monatliche Leistung mit Hilfe von vier Arbeitskräften 4 kg.

Prof. Dr. Theodor Curtius

THEODOR CURTIUS

ZUM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE
AM 27. MAI 1927

DARGEBRACHT
VON
SCHÜLERN UND FREUNDEN

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

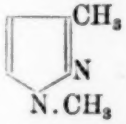
Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe. X: Über Alkyl-, Allyl- und Chlor-pyrazole

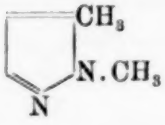
Von

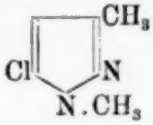
K. v. Auwers und **K. Bähr**

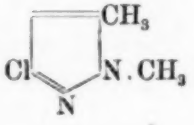
(Eingegangen am 5. Mai 1927)

Die Untersuchungen, über die im folgenden berichtet werden soll, wurden zu einer Zeit begonnen, als man noch glaubte, daß einfache 1,5-Dialkyl-pyrazole sich freiwillig in die 1,3-Isomeren umlagerten, durch Eintritt von Chlor in bestimmte Stellung jedoch zu beständigen Verbindungen würden. Denn man hatte sich beispielsweise vergeblich bemüht, neben dem vermeintlichen 1,3-Dimethyl-pyrazol I die Verbindung II zu gewinnen[1]), während die Darstellung der isomeren Chlorderivate III und IV keine Schwierigkeiten bot.[2]) [3])

I. 

II. 

III. 

IV. 

[1]) Auwers u. Broche, Ber. 55, 3880 (1922).

[2]) Rojahn, Ber. 55, 2959 (1922); Auwers u. Niemeyer, dies. Journ. [2] 110, 153 (1925).

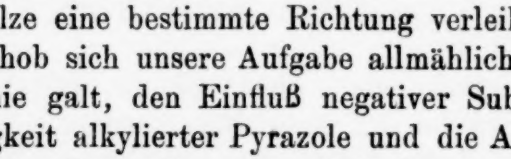
[3]) Vor einigen Monaten machte mich Hr. Dr. W. Riecke freundlichst darauf aufmerksam, daß er bereits 1898 im Knorrschen Laboratorium die isomeren 1,3(5)-Dimethyl-pyrazol-5(3)-carbonsäuren und aus diesen das 1,3- und 1,5-Dimethyl-pyrazol dargestellt habe. Die Ergebnisse seiner Untersuchung sind nur in einer Dissertation (Jena, 1898) niedergelegt worden und daher nicht zu meiner Kenntnis gelangt. Aus der Dissertation geht hervor, daß Hr. Riecke einige der später von Hollmann und mir [Ber. 59, 601 (1926)] gewonnenen Verbindungen bereis in reinem Zustande erhalten hat; bei anderen ist ihm seinerzeit die völlige Reinigung nicht geglückt. Wesentlich ist, daß die Existenz isomerer 1,3- und 1,5-Dialkyl-pyrazole durch jene Arbeit schon nachgewiesen war. K. A.

Um den sich hier anscheinend offenbarenden, merkwürdigen Einfluß des Chlors näher kennen zu lernen, war es wünschenswert, weitere Dimethyl-chlor-pyrazole darzustellen und auf ihre Beständigkeit zu prüfen. Während diese Arbeit im Gange war, stellte es sich heraus, daß entgegen der ursprünglichen Ansicht auch nicht-gechlorte 1,5-Dialkyl-pyrazole existenzfähig sind, bei der Zerlegung ihrer quartären Salze jedoch in gewissen Fällen bemerkenswerte Wanderungen von Alkylgruppen stattfinden können.[1]) Ferner war beobachtet worden, daß negative Substituenten in Nachbarschaft zu einem Stickstoffatom des Pyrazolkerns die Haftfestigkeit der an dieses Atom gebundenen Radikale schwächt und dadurch der Spaltung jener quartären Salze eine bestimmte Richtung verleiht.[2])

So verschob sich unsere Aufgabe allmählich dahin, daß es in erster Linie galt, den Einfluß negativer Substituenten auf die Beständigkeit alkylierter Pyrazole und die Art des Zerfalls der zugehörigen Pyrazoliumsalze festzustellen, daneben aber weitere Beweise für die Existenzfähigkeit beliebiger Dialkylpyrazole zu erbringen.

Wir begannen mit der Untersuchung des

3,4(4,5)-Dimethyl-5(3)-chlor-pyrazols,



V^a. V^b.

Ob diese Substanz in flüssigem und gelöstem Zustande ein Gemisch der beiden desmotropen Formen ist, in festem Zustande aber der nach früheren Darlegungen[3]) vermutlich begünstigten Modifikation V^b entspricht, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung dieses Pyrazols bildete das bereits bekannte 3,4-Dimethyl-pyrazolon-(5), das sich durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 200° verhältnismäßig glatt in das gewünschte Chlorpyrazol verwandeln

[1]) Auwers u. Hollmann, Ber. 59, 601, 1282 (1926).
[2]) Rojahn, Auwers u. Niemeyer, a. a. O.
[3]) Auwers u. Niemeyer, a. a. O., S. 174.

läßt. Die Base schmilzt bei 122° und bildet ein Pikrat vom Schmp. 150—151°.

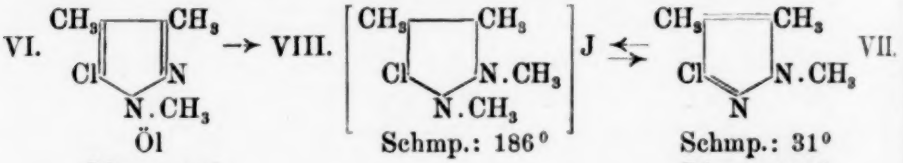
Bei der Methylierung mit Jodmethyl und Natriummethylat entstand ein öliges Produkt, das sich in zwei Fraktionen zerlegen ließ. Die eine siedete unter 13 mm Druck bei 68°; ihr Pikrat war in Äther leicht löslich und schmolz bei 130°. Die andere Fraktion ging schließlich unter dem gleichen Druck bei 108° über, erstarrte und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 30—31°. Das zugehörige Pikrat war in Äther schwerer löslich und besaß den Schmelzpunkt 110—111°.

Um die Struktur der beiden Basen zu bestimmen, kondensierte man Methylacetessigester mit Methylhydrazin und verwandelte das entstandene 1,3,4-Trimethyl-pyrazolon-(5), das bei 133—134° schmilzt und ein Pikrat vom Schmp. 148° liefert, durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in das entsprechende Trimethyl-chlor-pyrazol. Hielt man dabei die Temperatur auf 145°, so entstand, von nicht definierbaren Nebenprodukten abgesehen, nur die niedriger siedende Base, die demnach das 1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol darstellt. Erhitzte man jedoch auf 200°, so erhielt man beide gechlorte Pyrazole nebeneinander; ein Teil des Materials hatte also eine molekulare Umlagerung erlitten. In der Literatur fanden sich keine Angaben über einen ähnlichen Vorgang; auch bei den zahlreichen Versuchen zur Überführung von Pyrazolonen in Chlorpyrazole, die im hiesigen Institut angestellt worden sind, ist derartiges nie beobachtet worden.

Als man versuchte, reines 1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol nachträglich durch 8 stündiges Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 200° in das Isomere zu verwandeln, verharzte der größte Teil der Substanz. Eine kleine Menge des Ausgangsmaterials wurde unverändert zurückgewonnen; möglicherweise war daneben etwas 1,4,5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol entstanden, jedoch war die Menge des fraglichen Produktes so gering, daß sich seine Natur nicht mit Sicherheit feststellen ließ. Eine Umlagerung des 1,3,4-Trimethylderivates in sein Isomeres findet in größerem Maßstab demnach nur dann statt, wenn jene Base nicht fertig vorliegt, sondern noch in der Bildung begriffen ist, eine Beobachtung, die an ähnliche, in anderen Fällen ge-

machte erinnert. Im übrigen beweist die Umlagerung, daß die 1,4,5-Trimethylverbindung das beständigere der beiden Isomeren ist, was gleichfalls mit anderen Tatsachen übereinstimmt.

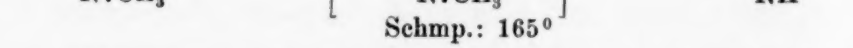
Durch Anlagerung von Jodmethyl gehen beide Basen in einunddasselbe Tetramethyl-chlor-pyrazolium-jodid über, dessen Schmelzpunkt zwischen 184° und 188° schwankt. Spaltet das Salz bei hoher Temperatur Jodmethyl wieder ab, so tritt, wie in entsprechenden Fällen, ausschließlich das Methyl aus, das an den in Nachbarschaft zum Chlor befindlichen Stickstoff gebunden war. Die Beziehungen der einzelnen Verbindungen kommen demnach in folgendem Schema zum Ausdruck:



VI.	VIII.	VII.
Öl	Schmp.: 186°	Schmp.: 31°
$Sdp._{13}$: 68°	—	$Sdp._{13}$: 108°
Pikrat: 130°	Pikrat: 124°	Pikrat: 111°

Die Anlagerung von Benzyljodid an die beiden Trimethyl-chlor-pyrazole glückte nur beim 1,3,4-Derivat; das Isomere war, nachdem es 53 Stunden mit dem Jodid auf 100° erhitzt worden war, noch unverändert. Eine sterische Hinderung dürfte kaum vorliegen; wahrscheinlicher ist die Annahme, daß das mit geringer Haftintensität ausgestattete Benzyl an dem Stickstoffatom, dessen Bindungsvermögen durch das benachbarte Chloratom vermindert ist, bei einer Temperatur von 100° nicht mehr zu haften vermag.

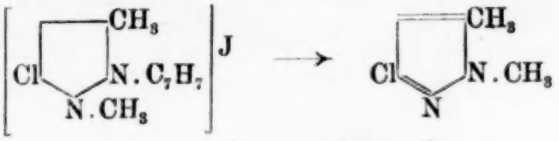
Die Spaltung des allein erhaltenen quartären Salzes von der Formel IX verlief in unerwarteter Weise, denn es entstanden nebeneinander 1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol und 3,4(4,5)-Dimethyl-5(3)-chlor-pyrazol.

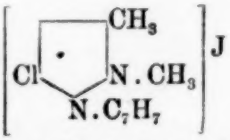


Schmp.: 165°

Daß das Benzyl, obwohl es sich an begünstigter Stelle befindet, leichter abgespaltet wird als das Methyl, ist in seiner schwachen Valenzbeanspruchung begründet und nicht weiter auffallend.

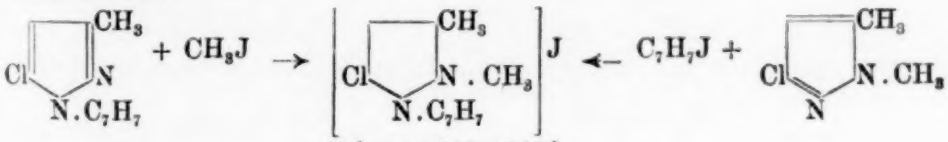
Dagegen überraschte der gleichzeitige Austritt von Methyl, denn nach früheren Versuchen soll bei dem niedrigeren Homologen des quartären Salzes (X) die Abspaltung des Benzyljodids von einer Wanderung des Methyls begleitet sein. [1])

X. 

XI. 

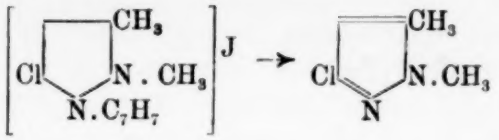
Da es nicht wahrscheinlich ist, daß das in 4-Stellung befindliche Methyl einen Einfluß auf den Verlauf des Spaltungsprozesses ausüben kann, wurden jene älteren Versuche nachgeprüft, zumal seinerzeit eine gewisse Unklarheit über die Schmelzpunktsverhältnisse der auf verschiedenen Wegen gewonnenen quartären Salze zurückgeblieben, und die Identifizierung der Spaltprodukte nicht in allen Fällen gelungen war.

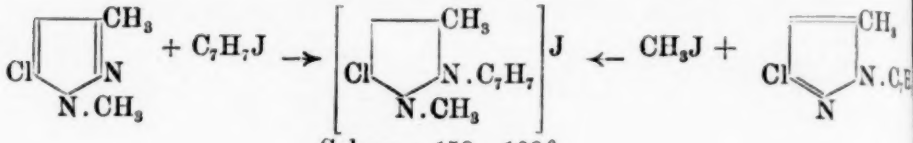
Bei der Nacharbeitung erhielten wir aus 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol und Benzyljodid eine Verbindung, die nicht bei 214—215°, sondern bei 158° schmolz, d. h. fast genau den gleichen Schmelzpunkt besaß, wie das umgekehrt aus 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol gewonnene Präparat, für das seinerzeit der Schmp. 160° gefunden worden war. Anscheinend ist früher bei den vielen Versuchen einmal ein Versehen vorgekommen, und das fragliche Produkt nicht die Verbindung X, sondern das Isomere XI gewesen. Leider hatte auch die Nachprüfung unter Materialschwierigkeiten zu leiden, so daß kein völlig einwandfreies Endergebnis erzielt werden konnte, jedoch lassen sich auf Grund der alten und der neuen Versuche nunmehr folgende Reihen von Reaktionsfolgen aufstellen, von denen die ersten drei als sicher, die letzte als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden darf:

A. 

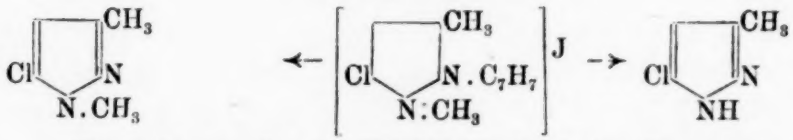
Schmp.: 215—216°

[1]) Auwers u. Niemeyer, a. a. O., S. 172.

B. 

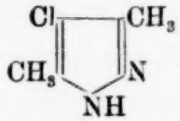
C. 

Schmp.: 158—160°

D. 

Danach würde in Wirklichkeit kein Gegensatz in dem Verhalten der quartären Salze IX und X bei ihrer Spaltung bestehen. Bemerkenswert bleibt nur, daß bei diesen Verbindungen die in anderen Fällen tatsächlich festgestellte Wanderung des Methyls nicht stattfindet, sondern es in einem Teil der Moleküle an seiner Stelle bleibt, in einem anderen zusammen mit dem Benzyl austritt.

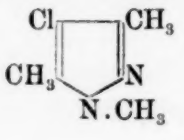
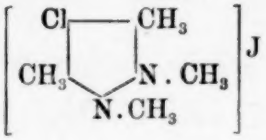
Als zweiten Stammkörper benutzten wir das

3,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol,  XII.

das aus dem bekannten 3,5-Dimethyl-pyrazol durch Chlorierung mit Sulfurylchlorid gewonnen wurde. Die Base schmilzt bei 117,5—118,5°; ihr Pikrat bei 192°.

Wegen des symmetrischen Baus der Verbindung liegen hier die Verhältnisse sehr einfach, denn bei der Methylierung entsteht, wie nicht anders möglich, ein einheitliches Trimethyl-chlor-pyrazol von der Formel XIII, das ein farbloses Öl ist, unter 15 mm Druck bei 85° siedet und ein Pikrat vom Schmp. 146—147° liefert.

Anlagerung von Jodmethyl führt zu dem quartären Salz XIV mit dem Schmp. 196°; das entsprechende Pikrat schmilzt bei 127,5—128,5°. Bei hoher Temperatur erhält man aus dem Salz das ursprüngliche Trimethyl-chlor-pyrazol zurück.

XIII.  XIV. 

Am eingehendsten haben wir uns mit den Derivaten des

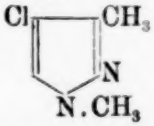
3(5)-Methyl-4-chlor-pyrazols,

XV^a. XV^b.

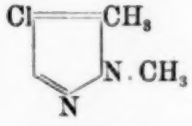
und analoger, in 4-Stellung substituierter Pyrazole beschäftigt, da die Isomerieverhältnisse bei diesen Verbindungen ähnlich wie bei den einfachen Alkylpyrazolen sein sollten.

Zur Chlorierung des 3(5)-Methyl-pyrazols wurde wiederum Sulfurylchlorid verwendet. Das 4-Chlorderivat schmilzt bei 65—66°, sein Pikrat bei 151,5—152,5°.

Die Methylierung mit Jodmethyl und Alkali lieferte ein Produkt, das entgegen den ursprünglichen Erwartungen offenbar ein Gemisch verschiedener Verbindungen war. Zur Gewißheit wurde diese Vermutung, als durch andere Versuchsreihen erkannt worden war, daß auch bei der Methylierung der chlorfreien Stammsubstanz sowohl das 1,3- wie das 1,5-Dimethyl-pyrazol entsteht. Die Versuche zur Isolierung der beiden isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole blieben indessen lange erfolglos, bis endlich das verschiedene Verhalten ihrer Chlorhydrate ein Mittel zur Trennung in die Hand gab. (Näheres im exper. Teil.) Aus den Salzen wurden die freien Basen zurückgewonnen, farblose Öle, deren Verschiedenheit aus den folgenden Daten hervorgeht.

XVI. 

Sdp.: 177—178°
Chlorhydrat: 62°
Pikrat: 117,5°

XVII. 

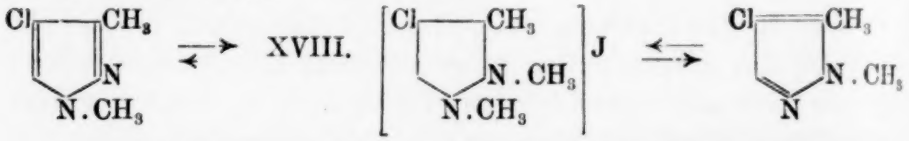
Sdp.: 184—186°
Chlorhydrat: 140—145°
Pikrat: 105°

Die Struktur der beiden Isomeren wurde dadurch ermittelt, daß man Vergleichspräparate durch Chlorierung der inzwischen bekannt gewordenen isomeren 1,3- und 1,5-Dimethyl-pyrazole darstellte.

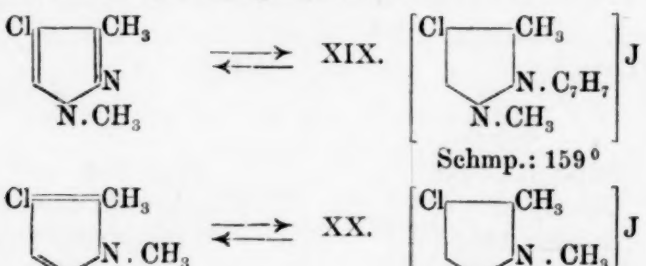
Erwähnt sei noch, daß man ein ähnliches Basengemisch nicht nur bei der Methylierung des Methyl-chlor-pyrazols mit

Dimethylsulfat und Alkali erhielt, sondern auch als man Oxymethylen-aceton mit Methylhydrazin kondensierte und das Reaktionsprodukt mit Sulfurylchlorid behandelte. Die Ergebnisse der gleichzeitigen Versuche zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse der halogenfreien Dialkylpyrazole wurden dadurch bestätigt.

Anlagerung von Jodmethyl verwandelte die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole in das gleiche 1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (XVIII) vom Schmp. 219—221°; das zugehörige Pikrat schmilzt bei 129,5—130,5°. Bei der Spaltung des Salzes entstanden beide Dimethyl-chlor-pyrazole nebeneinander; das entsprechende chlorfreie Salz verhält sich ebenso. Es gilt also folgendes Schema:

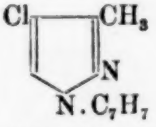


Durch Anlagerung von Benzyljodid an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole erhielt man zwei verschiedene quartäre Salze, deren Schmelzpunkte bei 159° und 129—130° liegen. Bei der Spaltung lieferte jedes von ihnen in der Hauptsache die tertiäre Base zurück, aus der es entstanden war; nur in geringer Menge waren daneben durch Wanderung des am Stickstoff haftenden Methyls die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole entstanden. Die Hauptreaktionen werden demnach durch folgende Formelbilder ausgedrückt:

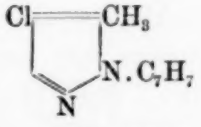


Bei der Benzylierung des 3(5)-Methyl-4-chlor-pyrazols entstand ein Basengemisch, das sich weder durch fraktionierte Destillation, noch über die Chlorhydrate oder Pikrate in seine Bestandteile zerlegen ließ. Um die isomeren Benzylderivate

in reinem Zustand zu gewinnen, schlug man daher den umgekehrten Weg ein, indem man das kurz zuvor im hiesigen Institut gewonnene 1,3- und 1,5-Benzyl-methyl-pyrazol in ihre 4-Chlorsubstitutionsprodukte überführte. Beide Verbindungen sind farblose Öle, die sich, wie folgt, voneinander unterscheiden:

XXI. 

Sdp.: 281°
Chlorhydrat: 110—112°
Pikrat: 94—96°

XXII. 

Sdp.: 288°
Chlorhydrat: 115—117°
Pikrat: 101—102°

Nach den Alkylierungsversuchen wandte man sich den

Acylderivaten des 3(5)-Methyl-4-chlor-pyrazols

zu. Während, wie bekannt, Indazole in der Regel sowohl 1- wie 2-Acylderivate liefern, je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen, und die 2-Isomeren mehr oder weniger leicht in die 1-Derivate übergeführt werden können, hat man bei den Pyrazolen nur in wenigen Fällen etwas Ähnliches beobachtet. Auch bei dem genannten Methyl-chlor-pyrazol haben wir vergeblich nach isomeren Acylverbindungen gesucht.

Zur Darstellung eines „stabilen" Acetylderivates wurde zunächst die Base mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° erhitzt. Es entstand ein Körper, der unter 9 mm Druck bei 77—78° siedete und nach dem Erstarren bei 34° schmolz. Um wenn möglich ein „labiles" Isomeres zu gewinnen, ließ man Acetylchlorid unter Kühlung auf das Natrium- oder Silbersalz des Pyrazols einwirken, oder auf eine gleichfalls stark gekühlte Lösung der Base in Pyridin. Die erhaltenen Produkte stimmten jedoch in ihren Eigenschaften so nahe mit dem erstgewonnenen überein, daß an der Identität nicht zu zweifeln war.

Ganz entsprechend verliefen Versuche zur Benzoylierung des Methyl-chlor-pyrazols, denn unter den verschiedensten Bedingungen entstand regelmäßig eine Verbindung vom Schmp. 48° bis 49°; wo daneben etwas anderes gefunden wurde, erwies es sich als Benzoesäure.

Da die labilen Formen der o-Nitrobenzoylderivate von Indazolen und Tetrahydroindazolen durch verhältnismäßig

große Beständigkeit ausgezeichnet sind, und auch in der Pyrazolreihe ein solcher Isomeriefall beobachtet wurde[1]), haben wir schließlich noch die Einwirkung von o-Nitrobenzoylchlorid auf das Pyrazol und seine Salze untersucht. Die Rohprodukte besaßen wechselnde Schmelzpunkte, die zum Teil weit auseinander lagen, jedoch wurden diese alle schon nach einmaligem Umkrystallisieren bei 187—188° konstant. Nach den Erfahrungen bei anderen Nitrobenzoylderivaten ist nicht anzunehmen, daß hierbei etwa durch bloßes Umkrystallisieren eine ursprünglich vorhandene labile Form in die stabile übergegangen sei; die anfängliche Verschiedenheit der Schmelzpunkte wird vielmehr wahrscheinlich durch geringe Beimengungen, etwa von Nitrobenzoesäure, bedingt worden sein.

Von den denkbaren beiden strukturisomeren Formen der N-Acylderivate des Methyl-chlor-pyrazols scheint also die eine dermaßen begünstigt zu sein, daß nur sie in der Regel entsteht, wenn es auch keineswegs ausgeschlossen ist, daß man doch einmal auch der labilen Isomeren habhaft werden wird. Welche Struktur den bisher erhaltenen Verbindungen zukommt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

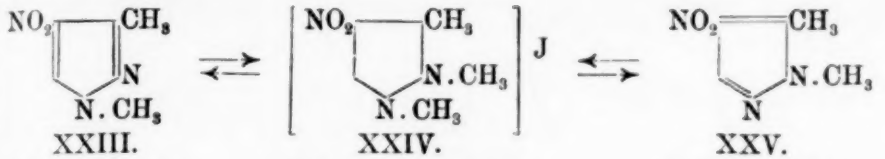
Methylierungsversuche mit

4-Brom- und 4-Nitro-3(5)-methyl-pyrazol

bestätigten die beim Chlorderivat gemachten Erfahrungen, denn es entstanden wiederum Gemische von 1,3- und 1,5-Dimethylderivat. Die gebromten Verbindungen ließen sich leicht über ihre Pikrate trennen und mit den bereits früher durch Bromierung von 1,3- und 1,5-Dimethyl-pyrazol gewonnenen Substanzen identifizieren. Von den Methylierungsprodukten des Nitro-methyl-pyrazols konnte nur das 1,5-Derivat aus dem Gemisch in reinem Zustand herausgearbeitet werden; das Isomere gewann man umgekehrt durch Nitrierung von 1,3-Dimethyl-pyrazol, jedoch schmolz auch dieses Präparat nicht scharf. Durch Anlagerung von Jodmethyl gingen beide Nitrokörper in ein quartäres Salz vom Schmp. 168—171° über, das bei höherer Temperatur ein Gemisch der beiden

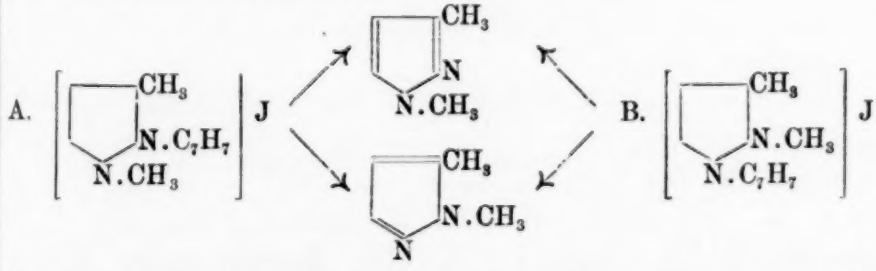
[1]) Auwers und Mauss, dies. Journ. [2] 110, 216, 232 (1925).

Basen zurücklieferte. Die Beziehungen der Körper entsprechen also dem Schema:



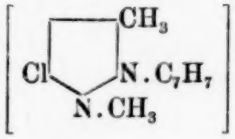
XXIII. Schmp.: 72° (?) XXIV. Schmp.: 168—171° XXV. Schmp.: 112°

Die im Vorstehenden skizzierten Versuche lassen keinen Zweifel mehr darüber, daß die Alkylierung eines beliebig substituierten Pyrazols sich regelmäßig auf beide Stickstoffatome erstreckt. Unterschiede bestehen nach den bisherigen Versuchen nur hinsichtlich des Mengenverhältnisses der entstehenden Isomeren, auf das die Natur des bereits im Pyrazolkern vorhandenen und des eintretenden Substituenten, sowie die Versuchsbedingungen von Einfluß sind. Bestätigt wurde von neuem, daß ein negativer Substituent die Anziehungskraft des benachbarten Stickstoffatoms herabsetzt, das an diesem haftende Radikal daher ceteris paribus leichter abgespaltet wird. In 4-Stellung üben dagegen die gleichen negativen Elemente und Gruppen keine merkliche Wirkung auf die Haftfestigkeit von N-Substituenten aus, was ihrer symmetrischen Lage zu den beiden Stickstoffatomen entspricht. Allerdings besteht der Unterschied, daß bei der Spaltung der Salze A und B ungefähr gleiche Mengen der isomeren Dimethyl-pyrazole gewonnen wurden:



während die 4-Chlorderivate dieser Salze, wie oben erwähnt, im wesentlichen nur Jodbenzyl abspalteten, ohne daß gleichzeitig in einem nennenswerten Teil des Materials eine Wanderung von Methyl stattfand. Es ist jedoch fraglich, ob man hierin einen Einfluß des Chlors erblicken soll; ungleiche Versuchsbedingungen und verschieden leichte Spaltbarkeit der

einzelnen Verbindungen könnten sehr wohl hierbei eine Rolle gespielt haben. Dies sieht man auch bei dem abweichenden Verhalten der Verbindung



die wegen lockerer Bindung der am Stickstoff haftenden Radikale bei höherer Temperatur zum Teil beide verliert.

Zum Schluß haben wir noch die

Allylderivate des 3(5)-Methyl-pyrazols

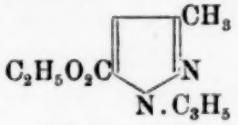
untersucht. Bei früheren Versuchen[1]) war man durch Allylierung des genannten Pyrazols nur zu einem Allyl-methyl-pyrazol gelangt, das bei 174—175° siedete und ein Pikrat vom Schmp. 106—108° lieferte. Den damaligen Anschauungen entsprechend hatte man die Substanz als 1-Allyl-3-methyl-pyrazol aufgefaßt. Nach der Entdeckung der isomeren 1,3- und 1,5-Dialkyl-pyrazole war es jedoch wahrscheinlich, daß auch die Allyl-methyl-pyrazole keine Ausnahme von der Regel bilden würden.

Um die erwarteten Isomeren sofort in einheitlichem Zustand zu erhalten, schlug man den Weg ein, der in analogen Fällen zum Ziel geführt hatte, d. h. man stellte zunächst die entsprechenden Allyl-methyl-pyrazol-carbonsäuren dar und verwandelte diese durch Abspaltung von Kohlendioxyd in die gesuchten Basen.

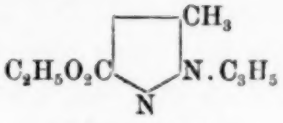
Aus dem 3(5)-Methyl-pyrazol-5(3)-carbonsäureester entstand bei der Einwirkung von Allylbromid und Natriummethylat ein Estergemisch, das sich in einen bei 122° — unter 11 mm Druck — und einen bei 164° — unter 12 mm Druck — siedenden Anteil zerlegen ließ. Die Mengen dieser beiden Produkte verhielten sich etwa wie 1:2. Ihren Siedepunkten nach war die erste Verbindung als der 1-Allyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäureäthylester (XXVI), die zweite als der 1-Allyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureäthylester

[1]) Auwers und Daniel, dies. Journ. [2] 110. 237, 250 (1925).

(XXVII) anzusehen.[1]) Auch die anderen physikalischen Konstanten bestätigten dies (vgl. Tabelle weiter unten).

XXVI. 

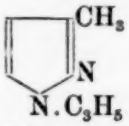
Sdp.$_{11}$: 122°
Säure: 123,5°

XXVII. 

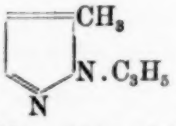
Sdp.$_{12}$: 164°
Säure: 78—80°
(Monohydrat)

Aus dem niedrigsiedenden Ester erhielt man durch Verseifung eine Säure, die scharf bei 123,5° schmolz. Der andere Ester lieferte eine Säure, die sich aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser abschied und in diesem Zustand bei 78—80° schmolz. Da die Darstellung der wasserfreien Säure Schwierigkeiten bot, wurde darauf verzichtet.

Durch Erhitzen der Säuren entstanden 2 ölige Allyl-methyl-pyrazole, die verschieden voneinander waren, wie folgende Daten beweisen:

XXVIII. 

Sdp : 171°
Pikrat: 78°

XXIX. 

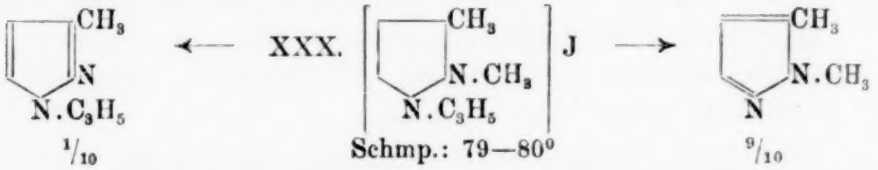
Sdp.: 181—182°
Pikrat: 113—114°

Nachdem man auf diese Weise die beiden isomeren Basen kennen gelernt hatte, gelang der früher vergeblich versuchte Nachweis, daß sie auch bei der Allylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols in alkalischer Lösung nebeneinander entstehen. Die Trennung wurde mit Hilfe der Pikrate durchgeführt, von denen das niedriger schmelzende in Methylalkohol leichter löslich ist als das hochschmelzende. Die früher beschriebene Base und ihr Pikrat sind Mischprodukte gewesen.

Auffallenderweise gelang es nicht, die physikalischen Konstanten der beiden Allyl-methyl-pyrazole einwandfrei festzustellen, denn Dichte und Brechungsindices der verschiedenen Präparate, auch wenn sie über die Pikrate gereinigt worden waren, wichen zum Teil recht erheblich voneinander ab. Die Ursache konnte nicht ergründet werden. Da es fraglich ist, welche Werte den Vorzug verdienen, sehen wir vorläufig von der Wiedergabe der Daten ab.

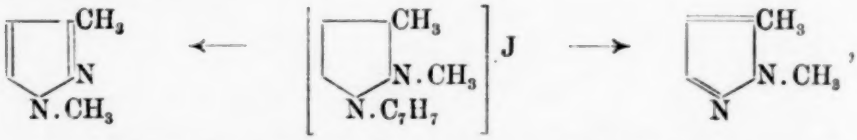
[1]) Vgl. Ber. 59, 1283 (1926).

Da die Benzyl-dimethyl-pyrazolium-salze bei der Spaltung ein interessantes Verhalten gezeigt hatten[1]), sollten ähnliche Versuche mit den entsprechenden Allylverbindungen angestellt werden. Von den zu diesem Zweck nötigen Salzen konnte jedoch bis jetzt nur das Anlagerungsprodukt von Jodmethyl an das 1-Allyl-3-methyl-pyrazol gewonnen werden. Die Spaltung führte zu folgendem Ergebnis:



Da das analog gebaute Benzyl-dimethyl-pyrazoliumsalz bei der Spaltung sein Benzyl restlos verliert, scheint Allyl in diesen Verbindungen ein wenig fester an Stickstoff gebunden zu sein als Benzyl. Frühere Versuche[2]) mit entsprechenden Indazolderivaten hatten keinen Unterschied in der Haftfestigkeit beider Radikale ergeben; v. Braun[3]) stellte umgekehrt eine etwas stärkere Haftung des Benzyls fest.

Bemerkenswerter als diese kleinen, vielleicht durch die ungleichen Versuchsbedingungen veranlaßten Unterschiede erscheint folgendes: Das benzylierte quartäre Salz zerfällt nach dem Schema:



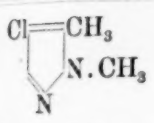
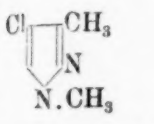
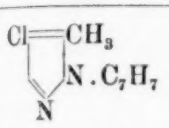
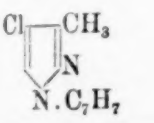
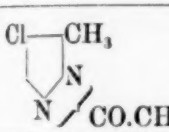
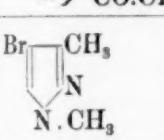
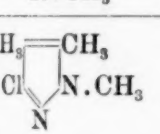
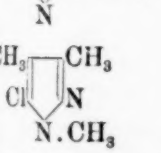
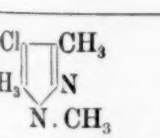
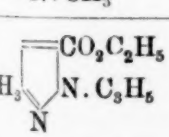
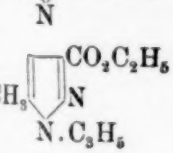
in einem Teil der Moleküle wandert also Methyl von dem einen Stickstoff an den anderen. Bei der Zersetzung des allylierten Salzes wurde bei den bisherigen Versuchen nichts Derartiges beobachtet, obwohl ein Grund für das Ausbleiben der Wanderung nicht erkennbar ist.

Die wesentlichen Ergebnisse der

spektrochemischen Untersuchung

der neuen Pyrazolderivate sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

[1]) Ber. 59, 1290 (1926).
[2]) Auwers und Pfuhl, Ber. 58, 1362flg. (1925).
[3]) Ber. 56, 2166 (1923).

Formel	t	Sdp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	Bemerkungen
	14,8°	185°	1,166	1,497	−0,55	−0,57	−15%	−16%	Mittelwerte
	15,1°	178°	1,153	1,492	−0,46	−0,48	−14%	−13%	„
	14,2°	288°	1,178	1,560	−0,45	−0,46	− 3%	− 4%	
	14,2°	281°	1,156	1,556	−0,10	−0,11	− 1%	—	
	16,7°	78° (10″)	1,224	1,505	+0,12	+0,12	+10%	+11%	Mittelwerte
	14,7°	77° (10″)	1,490	1,519	−0,37	−0,35	− 9%	− 6%	
	58,4°	108° (13″)	1,137?	1,510?	*−0,22*	*−0,30*	*−10%*	—	$E\Sigma_D^{20} = -0,15$
	20,0°	68° (13″)	1,108	1,487	−0,35	−0,37	−11%	−12%	
	23,7°	85° (15″)	1,124	1,494	−0,41	−0,44	−11%	—	
	15,4°	122° (11″)	1,046	1,489	+0,34	+0,36	+13%	+17%	Mittelwerte
	15,5°	164° (11″)	1,077	1,502	+0,13	+0,13	+ 7%	+10%	„

Ein Vergleich mit dem an anderer Stelle[1]) veröffentlichten Material zeigt, daß der Eintritt eines Chloratoms in 4-Stellung keinen sichtlichen Einfluß auf das optische Verhalten dieser Körper hat, denn die $E\Sigma$-Werte bleiben nahezu unverändert. Ebenso erscheint das Verhältnis der Konstanten von 1,3- und 1,5-Derivaten ungestört, denn die Verbindungen, in denen sich zwei Alkyle — Benzyl werde wiederum den Alkylen zugerechnet — in 1,5-Stellung befinden, haben regelmäßig höheren Siedepunkt, größere Dichte und stärkeres Brechungsvermögen als die isomeren 1,3-Derivate. Besonders sei noch einmal darauf aufmerksam gemacht, daß dies auch für die Dialkyl-pyrazol-carbonsäureester (Nr. 10 u. 11) gilt, die Nachbarschaft zweier Alkyle also wirkungsvoller ist als die von Alkyl und Carboxalkyl. Die Unterschiede in den Konstanten der beiden Ester sind, ebenso wie bei den früher untersuchten Vertretern dieser Körpergruppe so ausgeprägt, daß aus ihnen in völlig eindeutiger Weise die Struktur der einzelnen Verbindungen zu entnehmen ist.

Endlich sei noch auf den starken Einfluß hingewiesen, den die Stellung des Chlors auf den Siedepunkt dieser Pyrazole ausüben kann. Die Siedepunkte isomerer 1,3- und 1,5-Dialkyl-pyrazole liegen verhältnismäßig nahe beieinander Tritt in das Molekül ein Chloratom ein, so macht es einen großen Unterschied, ob dabei die Atomgruppierung

$$\text{—C(Cl)—C=N—} \quad \text{oder} \quad \text{—C=C(Cl)—N(R)—}$$

entsteht, denn im ersten Fall liegt der Siedepunkt des Substitutionsproduktes, wie auch aus dem früher gesammelten Material hervorgeht, im Mittel um etwa 40—50° höher.

Experimenteller Teil

1. Derivate des 3(5)-Chlor-pyrazols

Als Ausgangsmaterial diente das 3,4-Dimethyl-pyrazolon-(5), das nach der Vorschrift v. Rothenburgs[2]) aus

[1]) Auwers u. Ernst, Z. f. phys. Chem. 122, 218 (1926).
[2]) Dies. Journ. [2] 52, 40 (1895).

Methylacetessigester und der berechneten Menge 90prozent. Hydrazin gewonnen wurde. Ließ man zu dem in Wasser verteilten Ester das Hydrazin unter Kühlung zutropfen, so begann sofort die Ausscheidung des Pyrazolons. Zur Beendigung der Reaktion erwärmte man kurz auf dem Wasserbad und krystallisierte dann das Produkt mehrfach aus Methylalkohol um. Nach v. Rothenburg soll sein Schmp. bei 249°, nach Bouveault und Bongert[1]) bei 256° liegen. Wir fanden, daß die Substanz bei mäßig raschem Erhitzen von 255° ab hier und da zu zerfließen beginnt, aber erst gegen 270° zusammenschmilzt. Ein Pikrat bildet das Pyrazolon nicht.[2])

3(5),4-Dimethyl-5(3)-chlor-pyrazol

Zur Umwandlung in diesen Körper erhitzte man nach dem Verfahren von Michaelis und Lachwitz[3]) das Pyrazolon mit der $1\,^1/_2$ fach molekularen Menge Phosphoroxychlorid 6 Stunden im Rohr auf 200°, goß das Reaktionsgemisch in Eiswasser, filtrierte von Verunreinigungen ab, und fällte das Chlorpyrazol durch Zugabe von fester Soda aus. Eine weitere — geringe — Menge konnte dem Filtrat durch Äther entzogen werden. Zur Reinigung wurde die Substanz im Vakuum destilliert, wobei sie unter 14 mm Druck bei 146° überging. Die Ausbeute betrug bis zu 60% der Theorie.

Kleine, flache, weiße Nädelchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmp.: 121,5—122,5°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich; wird von verdünnter und konzentrierter Salzsäure in der Kälte aufgenommen, von Natronlauge und Wasser dagegen nur in der Hitze.

---

[1]) Bl. [3] **27**, 1103 (1902).

[2]) Nach derselben Methode wurde gelegentlich aus α-Oxymethylenpropionsäureäthylester und Hydrazin das 4-Methyl-pyrazolon-(5) dargestellt. Es krystallisiert aus Wasser in glasglänzenden, flachen Prismen vom Schmp. 226—227°; in Wasser und Alkohol ist es mäßig löslich, in Äther schwer, in Benzol unlöslich.

0,0967 g gaben 24,3 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_4H_6ON_2$:		Gefunden:
N	28,6	28,7%

[3]) Ber. **43**, 2106 (1910).

0,1380 g gaben 0,1512 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_7N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	27,2	27,1 %

Das Pikrat fällt aus Alkohol als hellgelbes krystallines Pulver aus und schmilzt bei 150—151°.

1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol und 1,4,5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol

Zur Methylierung des Dimethyl-chlor-pyrazols erhitzte man es mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl und Natriummethylat in absolutem Methylalkohol unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion. Man arbeitete in der üblichen Weise auf und rektifizierte zum Schluß im Vakuum. Unter 12 mm Druck siedete die eine Hauptfraktion bei 68—80°, die andere bei 108—120°; außerdem ging bei höherer Temperatur noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial über.

Nach mehrfach wiederholtem Rektifizieren erhielt man eine Fraktion, die unter 13 mm Druck konstant bei 68° überging. Das Pikrat schied sich aus ätherischer Lösung erst beim Kratzen mit einem Glasstab ab; aus Alkohol kam es in derben, hellgelben Krystallen heraus, die bei 130° schmolzen.

Dieses Chlorpyrazol war das 1,3,4-Trimethylderivat.

0,0954 g gaben 0,0942 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_9N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	24,5	24,4 %

Das isomere 1,4,5-Trimethylderivat siedete schließlich konstant bei 108° unter 13 mm Druck, erstarrte und ließ sich aus Petroläther umkrystallisieren. Farblose Krystalle vom Schmp. 30—31°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1172 g gaben 0,1156 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_9N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	24,5	24,4 %

Das Pikrat dieser Base fällt aus ätherischer Lösung sofort aus und krystallisiert aus Alkohol in kleinen, grünlichgelben Nadeln vom Schmp. 110—111°.

Um auf anderem Wege zum 1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol zu gelangen, stellte man das 1,3,4-Trimethyl-pyrazolon-(5)

dar, indem man eine wäßrig-alkoholische Lösung von Methylacetessigester mit Methylhydrazinsulfat und der entsprechenden Menge Soda 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzte. Darauf verjagte man den Alkohol und das Wasser und destillierte den Rückstand in Vakuum. Unter 19 mm Druck ging bei 154° ein Öl über, das anfangs farblos war, dann aber zu einer rötlich-gelben Masse erstarrte. Aus Benzol krystallisiert der Körper in farblosen, flachen, kleinen Nadeln, die bei 133—134° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther, Benzol und Benzin. An der Luft zieht die Substanz Wasser an. Wird von verdünnten Säuren und Laugen aufgenommen.

0,1274 g gaben 25,2 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_6H_{10}ON_2$:		Gefunden:
N	22,2	22,3 %

Das N-Methyl-pyrazolon bildet im Gegensatz zur Stammsubstanz ein Pikrat, das aus wäßriger Lösung ausfällt und aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Es sieht grünstichig-gelb aus und schmilzt bei 148°.

Als dieses Pyrazolon 6 Stunden mit Phosphoroxychlorid auf 200° erhitzt wurde, ließ sich das Reaktionsprodukt bei der Vakuumdestillation in zwei Fraktionen zerlegen, die bei 69—72° und 108—112° übergingen. Diese Siedepunkte und die Schmelzpunkte der Pikrate bewiesen, daß bei diesem Versuch die beiden beschriebenen Trimethyl-chlor-pyrazole nebeneinander entstanden waren.

Eine Wiederholung des Versuchs bei 145° lieferte ein Produkt, das unter 12 mm Druck fast vollständig bei 65—66° destillierte und auch an seinem Pikrat als das 1,3,4-Trimethylderivat erkannt wurde. Der Rückstand im Siedekolben war so gering, daß er nicht untersucht werden konnte.

Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Trimethyl-chlor-pyrazole

Jedes der beiden Pyrazole wurde mit der 2fach molekularen Menge Jodmethyl 2 Tage im Rohr auf 100° erhitzt. Man nahm die Reaktionsprodukte in Wasser auf, filtrierte, dampfte zur Trockne, löste den Rückstand in Alkohol und

fällte das quartäre Salz durch Äther. Die Ausbeute war in beiden Fällen annähernd quantitativ. Beide Präparate schmolzen für sich und gemischt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 184° und 188° unter Zersetzung, waren also identisch und stellten das 1,2,3,4-Tetramethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid dar.

Beide Präparate wurden analysiert.

0,1064 g verbrauchten 3,74 ccm n/10-$AgNO_3$.
0,1115 g „ 3,9 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_7H_{12}N_2ClJ$:		Gefunden:	
J	44,3	44,5	44,4 %

Auf Zusatz von Pikrinsäure zur wäßrigen Lösung der Jodide entstand in beiden Fällen ein gelbes Pikrat vom Schmp. 124°.

Zur Spaltung wurde jedes der beiden Jodidpräparate für sich im Vakuum über den Schmelzpunkt erhitzt. In beiden Fällen ging die entstandene Spaltbase unter 13 mm Druck im wesentlichen bei 108° über und gab ein Pikrat vom Schmelzpunkt 110—111°, war also 1,4,5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol. Auch durch Mischschmelzpunkte wurde die Identität festgestellt. Anzeichen für die Entstehung der isomeren Base wurden nicht beobachtet.

1,3,4-Trimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodid

3,5 g des Pyrazols wurden mit der äquimolekularen Menge Benzyljodid (5,2 g) 2 Tage im Rohr auf 100° erhitzt, worauf man das quartäre Salz in bekannter Weise reinigte. Das Rohprodukt schmolz bei 151°; einmaliges Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Äther erhöhte den Schmelzpunkt auf 165°, wo er konstant blieb.

0,1390 g verbrauchten 3,82 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2ClJ$:		Gefunden:
J	35,0	34,9 %

Zur Spaltung erhitzte man das Salz unter gewöhnlichem Druck, nahm das durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbte Zersetzungsprodukt in Äther auf, entfärbte mit schwefliger Säure, trocknete, verjagte den Äther und rektifizierte im Vakuum. Ein Teil ging unter 13 mm bei 69—71° über und

lieferte ein Pikrat vom Schmp. 130°, war demnach 1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol. Der Rest siedete erst zwischen 130° und 150°; das zugehörige Pikrat schmolz bei 146—149° und erniedrigte den Schmelzpunkt des Pikrats vom 3(5),4-Dimethyl-5(3)-chlor-pyrazol, der bei 150—151° liegt, nicht. Die höher siedende Fraktion bestand also im wesentlichen aus dieser Base.

2. Derivate des 4-Chlor-pyrazols

3,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol

Zu einer stark gekühlten Lösung von 3,5-Dimethyl-pyrazol (1 Molg.) in absolutem Äther ließ man gleichfalls gut gekühltes Sulfurylchlorid ($1^1/_4$ Molg.) tropfen und sorgte dafür, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Es schied sich sofort das salzsaure Salz des 4-Chlorderivats aus, das in feuchtem Zustand an der Luft unbeständig ist, im Exsiccator aber sich hält. Es schmilzt bei 160—164°. Die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base wurde aus Wasser umkrystallisiert.

Derbe, glasglänzende Prismen vom Schmp. 117,5—118,5°. Sdp.: 220–222°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, in kaltem Wasser sehr wenig.

0,1694 g gaben 0,1849 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_7N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	27,2	27,0 %

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln und schmilzt bei 192°.

1,3,5-Trimethyl-4-chlor-pyrazol

Zur Methylierung wurde das beschriebene Pyrazol 6 Stdn. in verdünnter Natronlauge mit der doppelten Menge Dimethylsulfat auf dem Wasserbad erhitzt. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, durch Schütteln mit Laugen gereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck ging die gesamte Menge bei 85° als farbloses Öl über.

0,1490 g gaben 0,1472 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_9N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	24,5	24,4 %

Das Pikrat scheidet sich aus Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln aus und schmilzt bei 146—147°.

1,2,3,5-Tetramethyl-4-chlor-pyrazolium-jodid

1 g Trimethyl-chlor-pyrazol wurde mit der doppelten Menge Jodmethyl einen Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Das in üblicher Weise gereinigte quartäre Salz schmolz bei 196°.

0,1060 g verbrauchten 3,7 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_7H_{12}N_2ClJ$:		Gefunden:
J	44,3	44,3 %

Das zugehörige Pikrat krystallisiert aus Wasser in kurzen, gelben Nadeln vom Schmp. 127,5—128°.

Bei der Spaltung des Salzes wurde das ursprüngliche, dreifach methylierte Chlorpyrazol zurückgewonnen, denn das Pikrat der Spaltbase schmolz für sich und gemischt mit dem Pikrat vom Schmp. 146° bei derselben Temperatur.

3(5)-Methyl-4-chlor-pyrazol

Wurde durch Chlorierung von 3(5)-Methyl-pyrazol in analoger Weise wie das Dimethylderivat dargestellt. Als das gereinigte Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert wurde, ging es unter 12 mm Druck bei 116—118° als dickflüssiges Öl über, das rasch zu einer festen Masse erstarrte, die bei 62° schmolz. Umkrystallisieren aus Wasser erhöhte den Schmelzpunkt auf 65—66°. Leicht löslich in organischen Mitteln, schwerer in Wasser. Von Säuren wird es leicht aufgenommen.

0,1081 g gaben 0,1330 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_5N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	30,4	30,5 %

Das Pikrat scheidet sich aus ätherischer Lösung in kleinen, grünlichgelben Blättchen aus und schmilzt bei 151,5° bis 152,5°.

1,3- und 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol

Das Gemisch der Isomeren wurde zuerst durch Methylierung der Stammsubstanz mit Jodmethyl in Gegenwart von Alkali nach bekannten Mustern dargestellt. Bei der Destillation des Rohproduktes ging die Hauptmenge unter 10 mm

Druck von 69—85° über; dann folgte über 150° unverändertes Ausgangsmaterial.

Zur Trennung der Isomeren leitet man in ihre absolut-ätherische Lösung trocknen Chlorwasserstoff ein. Gewöhnlich scheidet sich das bei 145° schmelzende salzsaure Salz des 1,3-Dimethylderivates sofort aus; anderenfalls genügt hierzu kurzes Reiben mit einem Glasstab. Nach 5 Minuten unterbricht man den Gasstrom, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit absolutem Äther nach. In die Mutterlauge leitet man erneut 5 Minuten lang Salzsäuregas ein, filtriert wieder usw. Dies wiederholt man so lange, bis nichts mehr ausgefällt wird. Die letzten Niederschläge bestehen in der Regel aus ziemlich reinem Salz des 1,5-Dimethylderivates, das bei 61° schmilzt und sich leicht zersetzt. Um auch die Zwischenfällungen zu verwerten, zersetzt man sie durch Natronlauge und fällt wieder fraktioniert mit Chlorwasserstoff aus. So gelingt es, bis auf einen kleinen Rest, die beiden Basen voneinander zu scheiden.

Das reine 1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazol ist ein farbloses Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 177—178°, unter 10 mm bei 68,5° siedet.

0,1150 g gaben 0,1262 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_7N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	27,2	27,2 %

Das Pikrat ist goldgelb, löst sich leicht in Äther und schmilzt bei 105°.

Das 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol ist gleichfalls ein farbloses Öl und siedet bei 184—186°.

0,1235 g gaben 0,1360 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_7N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	27,2	27,2 %

Das Pikrat ist schwach gelb gefärbt, in Äther schwer löslich und schmilzt bei 116—117°.

Auch die salzsauren Salze der beiden Basen wurden analysiert.

I. 0,1000 g (Schmp. 145°) verbrauchten 5,95 ccm n/10-$AgNO_3$.
II. 0,1000 g (Schmp. 61°) „ 5,95 ccm n/10-$AgNO_3$.

	Berechnet für $C_5H_7N_2Cl.HCl$:	Gefunden: I.	II.
Cl	21,2	21,1	21,1 %

Ein ähnliches Gemisch der isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole erhielt man, als man das Natriumsalz des Oxymethylenacetons mit Methylhydrazinsulfat kondensierte und das entstandene Produkt mit Sulfurylchlorid chlorierte.

Zur Darstellung von Vergleichspräparaten der reinen Basen ging man von einheitlichem 1,3- und 1,5-Dimethyl-pyrazol[1]) aus. Das 1,3-Derivat lieferte bei der Chlorierung mit Sulfurylchlorid eine Base vom Sdp. 175°, deren Chlorhydrat bei 140—145°, und deren Pikrat bei 105° schmolz. Aus dem Isomeren erhielt man ein bei 178—179° siedendes Chlorderivat mit einem salzsauren Salz vom Schmp. 62° und einem Pikrat vom Schmp. 117,5°. Die Struktur der Methylierungsprodukte des 3(5)-Methyl-4-chlor-pyrazols war damit bewiesen.

Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole.

Die beiden Basen wurden mit der 2fach molekularen Menge Jodmethyl 6 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. In beiden Fällen entstand ein quartäres Jodid, das bei 219—221° unter Zersetzung schmolz. Der Mischschmelzpunkt war der gleiche. Beide Präparate wurden analysiert.

I. 0,1150 g verbrauchten 4,22 ccm n/10-$AgNO_3$.
II. 0,1010 g „ 3,7 ccm n/10-$AgNO_3$.

	Berechnet für $C_6H_{10}N_2ClJ$:	Gefunden: I.	II.
J	46,6	46,6	46,5 %

Auf Zusatz von Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung der beiden Präparate fiel in beiden Fällen ein Pikrat aus, das scharf bei 129,5—130,5° schmolz.

Bei den ersten Spaltungsversuchen, die mit verhältnismäßig kleinen Mengen der beiden Jodidpräparate angestellt wurden, konnte nur das hellgelbe, schwer lösliche Pikrat von Schmp. 117,5° sofort in reinem Zustand gefaßt werden. Aus den Mutterlaugen schied sich zwar nach genügendem Einengen ein goldgelbes Pikrat aus, doch lag sein Schmelzpunkt in einem Fall bei 95°, im anderen bei 84—90°, während die reine Substanz bei 105° schmilzt.

---

[1]) Auwers u. Hollmann, Ber. 59, 601 (1926).

Man wiederholte daher den Spaltungsversuch mit 3 g quartärem Salz und benutzte zur Trennung diesmal die Chlorhydrate. Die drei aufeinander folgenden Fällungen schmolzen bei 138—143° (statt 145°), bei 80—90° (Mischfraktion) und bei 62° (61°). Aus der Gesamtheit der Versuche ergibt sich unzweifelhaft, daß bei der Spaltung sowohl das 1,3- wie das 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol entstanden war.

Anlagerung von Benzyljodid an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole

Äquimolekulare Mengen der Komponenten wurden einen Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Das 1,3-Dimethylderivat lieferte ein quartäres Jodid vom Schmp. 159°; aus dem 1,5-Derivat entstand ein Isomeres vom Schmp. 129—130°.

I. 0,1136 g (159°) verbrauchten 3,28 ccm n/10-$AgNO_3$.
II. 0,0961 g (129—130°) verbrauchten 2,80 ccm n/10-$AgNO_3$.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2ClJ$:	Gefunden: I.	II.
J	36,4	36,6	37,0 %

Bei der Spaltung des Jodids (159°) erhielt man ein Produkt, dessen Pikrat bei 100—102° sinterte und von 102° bis 105° schmolz. Eine Mischung dieser Substanz mit dem reinen Pikrat (105°) des 1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazols schmolz bei 101—103°, während ein Gemisch mit dem Pikrat (117,5°) des 1,5-Dimethylderivates bereits zwischen 90° und 95° flüssig wurde. Aus diesen Daten ist zu entnehmen, daß die Spaltbase zum größten Teil aus 1,3-Dimethylderivat bestand.

Bestätigt wurde dies durch einen zweiten Spaltungsversuch, bei dem das Reaktionsgemisch mit Hilfe von Chlorwasserstoff in seine Bestandteile zerlegt wurde. Von den 3 Fällungen schmolz die erste bei 143—145°, die zweite bei 145—146°; die dritte, deren Menge nur gering war, sinterte bei 60° und schmolz von 78—90°. Die beiden ersten Niederschläge waren also reines Salz der 1,3-Verbindung, während dem letzten etwas von dem isomeren Salz beigemengt war.

Das Spaltprodukt des Jodids (129—130°) lieferte ein Pikrat, das bei 102—104° sinterte und von 110—114° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit Pikrat (105°) lag bei 89—95°, mit Pikrat (117,5°) bei 94—111°. Die Zahlen deuten darauf hin,

daß sich überwiegend das 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol gebildet hatte.

Auch in diesem Fall wurde ein Kontrollversuch angestellt und nach der anderen Methode aufgearbeitet. Als Hauptprodukt entstand ein Chlorhydrat, das so leicht zersetzlich war, daß sein Schmelzpunkt nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte. Durch leichte Zersetzlichkeit ist aber, im Gegensatz zu dem beständigen Salz der 1,3-Dimethylverbindung, das Salz des 1,5-Isomeren ausgezeichnet. Es lag somit offenbar in der Hauptsache dieses vor.

1-Benzyl-3-methyl- und 1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazol

13 g 3-(5)-Methyl-4-chlor-pyrazol, 20 g Benzylchlorid und 2,4 g Natrium in absolutem Methylalkohol wurden 2 Stunden gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte man das Reaktionsprodukt im Vakuum, wobei unter 12 mm Druck folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

60—139°, 140—158°, 159—160°.

Da es sich zeigte, daß die Fraktionen zum Teil noch Ausgangsmaterial enthielten, erwärmte man alle mit Essigsäureanhydrid, nahm das gesamte Reaktionsgemisch in Äther auf und schüttelte die Lösung mit Salzsäure 1 : 3 aus. Das Acetylderivat der sekundären Base und der als Nebenprodukt entstandene Benzylmethyläther blieben im Äther, die tertiären Basen gingen in die Salzsäure. Das aus der sauren Lösung durch Lauge in Freiheit gesetzte Basengemisch ging nach dem Trocknen in Äther nunmehr unter 12 mm Druck bei 159° bis 164° über.

Versuche, die isomeren Basen mit Hilfe ihrer salzsauren Salze zu trennen, mißlangen und brauchen daher nicht besprochen zu werden. Auch die Pikrate erwiesen sich nicht für diesen Zweck geeignet, da sie sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen zu sehr ähnelten.

Zur Reindarstellung der Verbindungen mußte daher der umgekehrte Weg beschritten werden, d. h. man mußte reines 1-Benzyl-3-methyl- und 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol chlorieren, was wiederum mit Sulfurylchlorid in der Kälte geschah.

Die erste der beiden Basen lieferte dabei ein Chlorhydrat vom Schmp. 110—112°, aus dem das freie 1-Benzyl-3-methyl-4-chlor-pyrazol als farbloses Öl vom Sdp. 281° gewonnen wurde.

0,1048 g gaben 0,0718 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	17,2	16,9 %

Das Pikrat bildet hellgelbe, kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 94—96°.

Das Chlorhydrat der isomeren Base schmilzt bei 115° bis 117°; das freie 1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazol ist gleichfalls ein farbloses Öl und siedet bei 288°.

0,1120 g gaben 0,0790 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	17,2	17,5 %

Das Pikrat sieht goldgelb aus und schmilzt bei 101° bis 102°.

Beide Pikrate sind in Alkohol und Äther leicht löslich. Gemische aus ungefähr gleichen Teilen schmelzen bei 85—90°.

N-Acetyl-3(5)-methyl-4-chlor-pyrazol

Über die verschiedenen Darstellungsarten dieses Körpers ist bereits im allgemeinen Teil das Nötige gesagt worden. Wurde die Substanz direkt durch Erhitzen von 3(5)-Methyl-4-chlor-pyrazol mit überschüssigem Acetylchlorid im Rohr oder unter Rückfluß hergestellt, so erhielt man sie gemischt mit dem salzsauren Salz des Ausgangsmaterials, das beim Verreiben mit Äther ungelöst zurückblieb. Alle Präparate waren zunächst ölig und siedeten unter Drucken zwischen 9 mm und 11 mm innerhalb der Grenzen von 76—81°. Der Schmelzpunkt der erstarrten Produkte wurde bei 32° und 34° gefunden; die Präparate der Chlorhydrate schmolzen bei ähnlich niedrigen Temperaturen, offenbar infolge eintretender Zersetzung.

Ein Präparat der Base vom $Sdp._9$ 77,5° wurde analysiert.

0,1156 g gaben 0,1044 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_7ON_2Cl$:		Gefunden:
Cl	22,4	22,3 %

N-Benzoyl-3(5)-methyl-4-chlor-pyrazol

3 g Methyl-chlor-pyrazol und 3,6 g Benzoylchlorid wurden bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung im Ölbad über 200° erhitzt. Bei der Destillation des zuvor in Äther getrockneten Reaktionsproduktes fing man eine Fraktion von 248° bis 252°, eine zweite von 260° bis 280° auf. Die erste erwies sich als Benzoesäure; die zweite war das gewünschte Benzoylderivat, das sich aus Petroläther oder verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren ließ.

Der Körper schmilzt bei 48—49°, ist in allen organischen Mitteln leicht löslich und wird sehr leicht verseift. Beispielsweise wird regelmäßig mehr oder weniger Benzoesäure gebildet, wenn man ihn ohne besondere Vorsichtsmaßregeln destilliert. Ebenso wird er rasch verseift, wenn man ihn in gewöhnlichem, d. h. nicht eigens getrocknetem Benzol kocht.

0,0694 g gaben 0,0450 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_9ON_2Cl$:		Gefunden:
Cl	16,1	16,0 %

Bei der Darstellung des Benzoylderivates in Pyridin erhielt man gleichfalls Benzoesäure als Nebenprodukt. Dagegen gewann man die Benzoylverbindung ohne diese Verunreinigung, wenn man das Silbersalz des Methyl-chlor-pyrazols in absolutem Äther unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit mit Benzoylchlorid umsetzte.

N-[o-Nitrobenzoyl]-3(5)-methyl-4-chlor-pyrazol

3 g des Pyrazols wurden mit 4 g o-Nitrobenzoylchlorid auf 150—200° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das braungefärbte Rohprodukt schmolz bei 168—178°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 180—187°. Um den Körper völlig farblos zu erhalten, krystallisierte man ihn nochmals unter Zusatz von Tierkohle um. Nunmehr schmolz die Substanz konstant bei 187° bis 188°. Aus der Mutterlauge wurden weitere Mengen desselben Körpers gewonnen.

Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Benzin.

0,1040 g gaben 0,0576 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	13,4	13,7 %

Als man das Silbersalz des Pyrazols mit o-Nitrobenzoylchlorid in Äther umsetzte und das Filtrat vom Chlorsilber eindampfte, zeigte der Rückstand den niedrigen Schmp. 110° bis 130°, jedoch genügte einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, um ihn auf 185—187° zu bringen. Die Mutterlauge hinterließ einen Rückstand, der bei 115—125° schmolz, doch war die Menge so gering, daß keine weitere Untersuchung möglich war.

Bei der Darstellung in Pyridin schmolz das Rohprodukt bei 155—175°, jedoch stieg auch hier der Schmelzpunkt sofort auf 187—188°.

3. Derivate des 4-Brom- und des 4-Nitro-3(5)-methylpyrazols

1,3- und 1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazol

3(5)-Methyl-4-brom-pyrazol[1]) vom Schmp. 76—77° wurde in bekannter Weise mit Natriummethylat und der $1^1/_2$fach molekularen Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung methyliert. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wurden unter 11 mm Druck, abgesehen von einem Vorlauf, folgende Fraktionen aufgefangen:

I. 84—90°, II. 90—110°, III. 115°.

Die letzte bestand aus unverbrauchtem Ausgangsmaterial; auch II enthielt davon und wurde daher zur Reinigung mit Natronlauge durchgeschüttelt. Im ganzen erhielt man aus 11,5 g Methyl-brom-pyrazol 9 g Basengemisch.

Die Trennung gelang in diesem Falle leicht über die Pikrate, da diese in Äther sehr ungleich löslich sind. Aus verdünnter Lösung fiel sofort ein hellgelbes Pikrat aus, das durch Auskochen mit Äther leicht auf den konstanten Schmelzpunkt 122—123° gebracht werden konnte, also das Salz des 1,5-Dimethylderivates war.[2]) Dunstete man das Filtrat

[1]) Auwers u. Kohlhaas, Ann. Chem. 437, 48, Anm. (1924).
[2]) Auwers u. Hollmann, Ber. 59, 606f. (1926).

ein und spritzte den Rückstand wiederholt aus alkoholischer Lösung mit Wasser aus, so erhielt man ein konstant bei 116° schmelzendes Pikrat, d. h. das Salz des 1,3-Dimethylderivates.[1]) Aus Fraktion I wurde überwiegend das niedriger, aus Fraktion II überwiegend das höher schmelzende Pikrat gewonnen.

Die aus den Pikraten durch Ammoniak in Freiheit gesetzten Dimethyl-brom-pyrazole entsprachen in ihren Eigenschaften den früheren Beobachtungen.[1]) Für das 1,3-Dimethylderivat wurde $Sdp._{10}$ 76—77°, für das Isomere $Sdp._{10}$ 85° und Schmp. 38° gefunden.

1,3- und 1,5-Dimethyl-4-nitro-pyrazol

3(5)-Methyl-4-nitro-pyrazol, das nach den Angaben von Knorr[2]) dargestellt worden war und den angegebenen Schmelzpunkt 134° besaß, wurde in der üblichen Weise mit Jodmethyl in Gegenwart von Alkali methyliert. Das Basengemisch ging unter 10 mm Druck in der Hauptsache bei 136°, ein kleiner Teil bei 137—138° über. Zur Trennung benutzte man Methylalkohol, in dem die Isomeren ungleich löslich sind. Nach mehrfachem Umkrystallisieren erhielt man die schwerer lösliche Verbindung rein; sie schmolz konstant bei 112° und gab keine Depression mit einem Präparat vom gleichen Schmelzpunkt, das zum Vergleich durch Nitrieren von 1,5-Dimethylpyrazol gewonnen worden war.

0,0721 g gaben 19,0 ccm N bei 16° und 745 mm.

Berechnet für $C_5H_7O_2N_3$:		Gefunden:
N	29,8	30,0 %

Das leichter lösliche 1,3-Dimethyl-4-nitro-pyrazol konnte aus dem oben erwähnten Gemisch nicht ganz rein erhalten werden. Auch ein Vergleichspräparat aus 1,3-Dimethylpyrazol enthielt anscheinend eine Verunreinigung, denn es begann bei 65° zu erweichen und war erst bei 72° geschmolzen. Auf Versuche zur völligen Reinigung wurde verzichtet, da die Anwesenheit dieser Verbindung in dem Methylierungsprodukt

[1]) Auwers u. Hollmann, Ber. 59, 606f. (1926).
[2]) Ann. Chem. 279, 228 (1894).

des Methyl-nitropyrazols auch mit Hilfe dieser nicht ganz reinen Proben nachgewiesen werden konnte.

0,0908 g gaben 24,0 ccm N bei 16° und 745,5 mm.

Berechnet für $C_5H_7O_2N_3$:		Gefunden:
N	29,8	30,1 %

1,2,3-Trimethyl-4-nitro-pyrazolium-jodid

Ein Gemisch der beiden Dimethyl-nitropyrazole wurde mit überschüssigem Jodmethyl einen Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Es entstand ein einheitliches quartäres Salz, das schwach gelb gefärbt war und je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 168° und 171° schmolz. Gereinigt wurde es durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol.

0,1050 g verbrauchten 3,70 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_3J$:		Gefunden:
J	44,8	44,7 %

Bei der Spaltung erhielt man ein Produkt, das unter 12 mm Druck bei 141° siedete und zwischen 58° und 90° schmolz. Dieser Schmelzpunkt zeigt an, daß ein Gemisch der beiden Dimethyl-nitropyrazole zurückgebildet worden war.

4. Allylderivate

Allylierung des 3(5)-Methyl-pyrazol-5(3)-carbonsäureäthylesters

35 g des genannten Esters wurden mit 35 g Allylbromid und 6,2 g Natrium in absolutem Alkohol bis zur neutralen Reaktion der Flüssigkeit gekocht, was $^1/_2$ Stunde dauerte. Die Aufarbeitung lieferte 34 g Estergemisch, das im Vakuum rektifiziert wurde. Die eine Hauptfraktion destillierte unter 12 mm Druck von 122—130° über, die andere unter 11 mm von 162° bis 170°; zwischen 130° und 160° ging nur wenig über.

Das erste Produkt, der 1-Allyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäureäthylester, siedete nach mehrfach wiederholter Rektifikation konstant bei 122° unter 11 mm Druck. Die Menge an Reinprodukt betrug 12 g. Dieser Ester ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl.

0,1784 g gaben 23,1 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,4	14,7 %

Der Siedepunkt der höchsten Fraktion wurde unter 12 mm Druck schließlich bei 164° konstant. Die Ausbeute an diesem Produkt, dem 1-Allyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester, betrug 21 g. Diese Verbindung ist ein zähflüssiges Öl, das im durchfallenden Licht farblos, bei der Aufsicht aber schwach grün erscheint.

0,1156 g gaben 14,6 ccm N bei 16° und 745,5 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,4	14,3 %

Beide Ester werden von Claisenscher Kalilauge schon in der Kälte verseift.

1-Allyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure

11 g Ester wurden mit $^5/_4$ Molg. Ätzkali in alkoholischer Lösung verseift. Die Aufarbeitung lieferte 8 g Säure, die aus Wasser oder verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert werden konnte. Kleine Nadeln vom Schmp. 123,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser und Benzol.

0,1231 g gaben 0,2600 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
0,0848 g „ 12,6 ccm N bei 17° und 745,5 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
C	57,8	57,6 %
H	6,1	6,0 „
N	16,9	16,8 „

1-Allyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure

Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und weitere Verarbeitung ergaben bei dem ersten Versuch in einer Ausbeute von 89% der Theorie eine Rohsäure, die anfangs zwischen 70° und 80° schmolz. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Benzol konnte der Schmelzpunkt bis auf 117—121° gebracht werden, blieb aber unscharf. Das Rohprodukt eines zweiten Versuchs schmolz bei 70—76°; einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhöhte den Schmelzpunkt auf 78—80°, wo er konstant blieb. Durch Erhitzen mit entwässertem Kupfersulfat wurde festgestellt, daß das Präparat Wasser enthielt, und die Analysen bestätigten, daß ein Monohydrat der Säure vorlag.

0,1251 g gaben 0,2420 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.
0,1352 g „ 19,1 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2.H_2O$:		Gefunden:
C	52,1	52,8 %
H	6,6	6,5 „
N	15,2	15,7 „

Versuche, die Säure zu entwässern, führten nicht zu einwandfreien Präparaten. Der Grund scheint darin zu liegen, daß die Säure einerseits das Wasser verhältnismäßig fest gebunden enthält, andererseits stark zur Abgabe von Kohlendioxyd neigt.

1-Allyl-3-methyl-pyrazol

Wurde durch Überhitzen der zugehörigen Säure gewonnen. Farbloses, dünnflüssiges Öl vom Sdp. 171°.

0,1004 g gaben 20,2 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2$:	Gefunden:
N 22,9	22,9 %

Vermischt man in konzentrierter ätherischer Lösung das Pyrazol mit Pikrinsäure, so fällt ein Pikrat aus, das sich aus reinem oder verdünntem Methylalkohol nmkrystallisieren läßt. Es scheidet sich zunächst in Blättchen aus, die allmählich zu Nadeln zerfallen. Beide Formen schmelzen bei 77,5—78,5°. In Alkohol und Äther ist die Substanz sehr leicht löslich.

1-Allyl-5-methyl-pyrazol

Wurde analog dem Isomeren gewonnen. Dünnflüssiges, farbloses Öl vom Sdp. 181—182°.

0,1341 g gaben 0,3371 g CO_2 und 0,0983 g H_2O.
0,1050 g „ 21,2 ccm N bei 16° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2$:		Gefunden:
C	68,8	68,6 %
H	8,3	8,2 „
N	22,9	22,9 „

Das Pikrat fällt aus verdünnter ätherischer Lösung sofort aus; auch in Methylalkohol ist es schwerer löslich als das Isomere. Es ist heller gefärbt, krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 113—114°.

Allylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols

Bei der in der üblichen Weise in Gegenwart von Alkali durchgeführten Allylierung erhielt man in einer Ausbeute von

etwa 60% der Theorie ein Gemisch der beiden tertiären Basen, dem noch etwas Ausgangsmaterial beigemengt war. Zur Trennung verdünnte man 15 g des Reaktionsgemisches, das zwischen 170° und 184° übergegangen war mit 50 ccm Äther und gab sie zu einer Auflösung von 27 g Pikrinsäure in 1 Liter absolutem Äther. Es schied sich sogleich das Pikrat des 1,5-Derivates aus, das durch mehrfaches Umkrystallisieren aus viel Methylalkohol auf den konstanten Schmp. 113—114° gebracht wurde. Aus dem auf die Hälfte eingedampften Filtrat isolierte man das isomere Pikrat, das wiederholt aus verdünntem

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_H^t
1	1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol .	$C_5H_7N^{II\,N-}N^{=C}Cl\vert^{=}$	130,53	11,8°	1,1749	1,49666	1,50
				17,7°	1,1686	1,49349	1,49
2	1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazol .	$C_5H_7N^{II\,N-}N^{=C}Cl\vert^{=}$	130,53	17,1°	1,1604	1,49102	1,49
				11,5°	1,1591	1,49186	1,49
				16,7°	1,1543	1,48837	1,49
3	1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazol .	$C_{11}H_{11}N^{II\,N-}N^{=C}Cl\vert^{=}_4$	206,57	14,2°	1,1847	1,55752	1,56
4	1-Benzyl-3-methyl-4-chlor-pyrazol .	$C_{11}H_{11}N^{II\,N-}N^{=C}Cl\vert^{=}_4$	206,57	14,2°	1,1621	1,55323	1,55
5	1-Acetyl-3(5)-methyl-4-chlor-pyrazol	$C_6H_7O''^{\,N-}N^{=CC-}N^{-CO}Cl\vert^{=}$	158,53	17,2°	1,2327	1,50446	1,50
				16,2°	1,2216	1,49966	1,50
6	1,3 Dimethyl-4-brom-pyrazol .	$C_5H_7N^{II\,N-}N^{=C}Br\vert^{=}$	174,99	14,7°	1,4976	1,51652	1,52
7	1,4,5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol .	$C_6H_9N^{II\,N-}N^{=C}Cl\vert^{=}$	144,55	58,4°	*1,0980*	*1,48128*	*1,48*
8	1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol .	$C_6H_9N^{II\,N-}N^{=C}Cl\vert^{=}$	144,55	20,0°	1,1082	1,48368	1,48
9	1,3,5-Trimethyl-4-chlor-pyrazol .	$C_6H_9N^{II\,N-}N^{=C}Cl\vert^{=}$	144,55	23,7°	1,1207	1,48886	1,49
10	1-Allyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäureäthylester .	$C_{10}H_{14}O^{\prime}O''N^{II\,N-}N^{=C}\vert^{=}$	194,13	14,8°	1,0500	1,48665	1,49
				16,0°	1,0495	1,48654	1,49
11	1-Allyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureäthylester .	$C_{10}H_{14}O^{\prime}O''N^{II\,N-}N^{=C}\vert^{=}$	194,13	15,9°	1,0803	1,49947	1,50
				15,1°	1,0827	1,49938	1,50

Methylalkohol umkrystallisiert wurde, bis der Schmelzpunkt bei 77,5—78,5° konstant blieb. Das Mengenverhältnis von 1,5-: 1,3-Derivat war etwa wie 2:3. Aus der stark eingedampften letzten Mutterlauge erhielt man das Pikrat des Ausgangsmaterials.

1-Allyl-2,3-dimethyl-pyrazolium-jodid

Nach 2tägigem Erhitzen äquivalenter Mengen von 1-Allyl-3-methyl-pyrazol und Jodmethyl auf 100° war die Anlagerung vollendet. Das in vorzüglicher Ausbeute entstandene quartäre

n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.
1,5[0]918	—	33,21	32,49	33,45	32,70	0,81	0,69	1,31	—	−0,72	−0,75	−0,12	—	1
1,49592	1,51335		32,49		32,70		0,69		1,10	−0,72	−0,75	−0,12	−0,21	
1,49327	1,51115	33,21	32,58	33,45	32,78	0,81	0,69	1,31	1,13	−0,63	−0,67	−0,12	−0,18	2
1,49428	—		32,66		32,87		0,70		—	−0,55	−0,58	−0,11	—	
1,49080	1,50916		32,60		32,81		0,70		1,17	−0,61	−0,64	−0,11	−0,14	
1,56476	1,58531	57,11	56,18	57,55	56,59	1,46	1,42	2,37	2,28	−0,93	−0,96	−0,04	−0,09	3
1,55[0]43	—	57,11	56,90	57,55	57,32	1,46	1,45	2,37	—	−0,21	−0,23	−0,01	—	4
1,50039	1,53109	37,94	38,11	38,22	38,40	0,90	1,01	1,50	1,68	+0,17	+0,18	+0,11	+0,18	5
1,50487	1,52544		38,15		38,43		0,97		1,65	+0,21	+0,21	+0,07	+0,15	
1,52078	1,54056	35,96	35,32	36,22	35,60	0,90	0,82	1,46	1,37	−0,64	−0,62	−0,08	−0,09	6
1,48310	—	37,80	*37,48*	38,07	*37,63*	0,88	*0,79*	1,43	—	*−0,32*	*−0,44*	*−0,09*	—	7
1,48564	1,50299	37,80	37,30	38,07	37,53	0,88	0,78	1,43	1,26	−0,50	−0,54	−0,10	−0,17	8
1,49095	—	37,80	37,21	38,07	37,44	0,88	0,78	1,43	—	−0,59	−0,63	−0,10	—	9
1,49107	—	52,50	53,15	52,86	53,53	1,19	1,33	1,93	—	+0,65	+0,67	+0,14	—	10
1,49116	1,51096		53,16		53,55		1,35		2,25	+0,66	+0,69	+0,16	+0,32	
1,50376	1,52350	52,50	52,81	52,86	53,18	1,19	1,27	1,93	2,13	+0,31	+0,32	+0,08	+0,20	11
1,50348	—		52,68		53,05		1,26		—	+0,18	+0,19	+0,07	—	

Salz wurde zur Reinigung in absolutem Alkohol aufgenommen und mit absolutem Äther gefällt. Weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 79—80°.

0,0945 g verbrauchten 3,6 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_8H_{13}N_2J$:		Gefunden:
J	48,1	48,3 %

1,5 g Salz lieferten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 0,6 g Spaltprodukt. Man versetzte es mit einer Auflösung von 1,1 g Pikrinsäure in 10 ccm Äther, wobei sofort ein Niederschlag ausfiel, der anfangs bei 169°, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 172° schmolz und durch Mischprobe als das Pikrat des 1,5-Dimethyl-pyrazols festgestellt wurde. Seine Menge betrug 1 g.

Nach dem Eindampfen des Filtrats auf ein Drittel seines Volumens schied sich ein zweites Pikrat aus, dessen anfänglicher Schmelzpunkt 76° beim Umkrystallisieren auf 77,5° bis 78,5° stieg. Es war das Salz des 1-Allyl-3-methyl-pyrazols. Die Ausbeute betrug 0,1 g.

In der Mutterlauge fand sich nur noch Pikrinsäure.

Spektrochemisches Beobachtungsmaterial

Die Beobachtungsdaten sind im vorstehenden in der üblichen Weise zusammengestellt. Werte, die bei höherer Temperatur erhalten wurden, sind durch *Kursivdruck* gekennzeichnet.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

185. Zur Kenntnis des Triazensystems[1])

Über die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Carbonazidokörper

Von

Alfred Bertho

(Eingegangen am 26. Februar 1927)

Aus theoretischen Gründen, die nicht in dieser Abhandlung zu erörtern sind, habe ich hinsichtlich des Einflusses der Substituenten auf das Triazensystem in disubstituierten Triazenen weiteres Beobachtungsmaterial zu sammeln versucht und gelangte dabei zu Ergebnissen, die die bisherige Kenntnis von den Triazenen erweitern. Die Stickstoffkette des hypothetischen Triazens ist vom Monophenyltriazen, $C_6H_5N{:}NNH_2$ [2]), abgesehen hauptsächlich in seinen meistens durch Alkyl und Aryl di- und trisubstituierten Derivaten vorhanden, also in Körpern von der Art des Diazoaminobenzols, $C_6H_5N{:}NNHC_6H_5$, und des Triphenyltriazens, $C_6H_5N{:}NN(C_6H_5)_2$.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich u. a. mit dem Einfluß einfachster, typischer, carbonylhaltiger Gruppen auf die Konfiguration 1,3-disubstituierter Triazene, von der bei zwei ungleichen Substituenten infolge des beweglichen Wasserstoffatoms zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind.

Durch geeignete Erweiterung einer Darstellungsweise konnten verschiedene einfache, bisher unbekannte Tri-

[1]) 1. Mitteilung.

[2]) O. Dimroth, Ber. **40**, 2376 (1907).

azenderivate erhalten werden, in denen bei dauernder Beibehaltung ein und desselben Substituenten leicht der Einfluß der wechselnden carbonylhaltigen Gruppe systematisch studiert werden konnte.

Die Methoden zur Darstellung disubstiuierter Triazene sind zweierlei Art, einmal die Kuppelung von Diazoniumverbindungen mit primären aromatischen und in vereinzelten Fällen aliphatischen Aminen[1]) — man erhält so rein aromatische und wenig fettaromatische Diazoaminoverbindungen —, zum anderen die Einwirkung von Grignard-Reagens auf Azidokörper nach Dimroth[2]), wodurch man bei allgemeinstem Anwendungsbereich bisher zu aromatischen, fettaromatischen und rein aliphatischen Diazoaminoverbindungen gelangte, nach der allgemeinen Gleichung:

$$R.N_3 + R'.MgHal \longrightarrow R.N{:}N.N(MgHal).R' \longrightarrow R.N{:}N.NH.R'$$

Es zeigte sich, daß von den nicht umlagerungsfähigen Säureaziden, die den Alkyl- und Arylaziden in ihrem Verhalten sehr nahe stehen[3]), die nicht die Curtiussche Umlagerung zeigenden starren Carbonazide, die im vorliegenden Fall aus naheliegenden Gründen zweckdienlich sein mußten, mit wenigen Ausnahmen diese zweite Reaktion zeigen[4]), und daß weiterhin auch die von ihnen grundlegend verschiedenen umlagerungsfähigen Carbonazide auf diese Art in Triazene zu verwandeln sind. Damit war ein neuer Beitrag

---

[1]) Über die Kuppelung von Guanidin, Dicyandiamid, Cyanamid und Dicyandiamidin vgl. w. Walther u. Grieshammer, dies. Journ. [2] 92, 209 (1915).

[2]) Die umfangreichen Untersuchungen von O. Dimroth auf diesem Gebiet, auf die auch bei den späteren Betrachtungen Bezug genommen wird, befinden sich Ber. **36**, 909 (1903); **38**, 670, 2328 (1905); **39**, 3905 (1906); **40**, 2390 (1907). Dieser Reaktion ist die Anlagerung von Blausäure an Azide, die in spezieller Hinsicht auch zu Diazoaminoverbindungen führt, an die Seite zu setzen. Vgl. Thiele u. Osborne, Ann. Chem. **305**, 64 (1898); Hantzsch u. Vagt, Ann. Chem. **314**, 339 (1900).

[3]) Eine Zusammenstellung der Arbeiten von Th. Curtius und seinen Mitarbeitern über „starre" Azide befindet sich in der Habilitationsschrift von A. Bertho, Die Zersetzung von Carbonylazid in aromatischen Kohlenwasserstoffen 1925, bei Hörning, Heidelberg.

[4]) Die „starren" aromatischen Sulfonazide sind, wie gezeigt werden konnte, nicht dieser Reaktion zugänglich.

zur Reaktionsweise der Grignard-Verbindungen und eine wesentliche Erweiterung der Dimrothschen Triazensynthese hinsichtlich der Einführung von typisch sauren Gruppen in das Triazensystem gegeben[1]) (I):

$$\text{I.}\quad RCON_3 + R'MgHal \longrightarrow RCON(MgHal).N{:}NR' \longrightarrow RCONH.N{:}NR'$$

Erfreulicherweise ist die Haftfestigkeit der Azidogruppe, von zwei der untersuchten Fälle abgesehen, derart groß, daß ein Austausch der Azidogruppe (II) in den notwendigen Grenzen bleibt. Er ist jedoch nie ganz zu vermeiden.

$$\text{II.}\quad RCON_3 + R'MgHal \longrightarrow RCOR' + N_3MgHal$$

Die Carbonylgruppe wird nur in speziellen Fällen durch die Grignard-Verbindung wesentlich beansprucht.

Der erwähnten Reaktion wurden die in Schema III aufgeführten starren Carbonazide unterworfen. Sie alle sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre $CO.N_3$-Gruppe nicht an Kohlenstoff sondern an Stickstoff oder Sauerstoff geknüpft ist. Von den umlagerungsfähigen Carbonaziden wurde Benzazid, $C_6H_5CON_3$, untersucht. Im wesentlichen wurde die Dimrothsche Methodik[2]) beibehalten.

Um als stetigen Substituenten den Phenylrest einzuführen, gelangte als Grignard-Reagens Phenylmagnesiumbromid, C_6H_5MgBr, zur Anwendung, das in ätherischer Lösung mit dem in Äther gelösten Azid versetzt wurde. Hierbei wurden von Grignard-Reagens und Azid molare Mengen angewendet. Die entstandene Anlagerungsverbindung (I) wurde vorsichtig mit ammoniakhaltiger Salmiaklösung zersetzt, wobei allerdings infolge ihrer oftmals zähen Beschaffenheit nicht vermieden werden konnte, daß Verluste eintraten. Der Ätherauszug ergab direkt oder über die durch Schwefelwasserstoff zerlegbare Silberverbindung — der Iminwasserstoff ist durch Ag ersetzbar — in einfacher Weise das Triazen. Im einzelnen lieferte:

---

[1]) In Schema I geben die angeschriebenen Formeln bereits die sich aus der Untersuchung ergebenden konfigurativen Verhältnisse wieder.

[2]) Vgl. Anm. 2 S. 102.

III.	$H_2N.CON_3$ Carbaminazid	→	$H_2N.CO.NHN:NC_6H_5$ Benzol-azo-harnstoff, Phenyl-triazen-carbonamid
[	$C_6H_5HN.CON_3$ Phenylcarbaminazid	→	$C_6H_5HNCOC_6H_5$ Benzanilid nach II]
	N_3CON_3 Carbonylazid	→	vollkommener Zerfall
	$N_3CO.NHNH.CON_3$ Hydrazodicarbonazid	→	$C_6H_5N:N.NHCO.NHNH.CONH.N:NC_6H_5$ sek. Hydrazid der Phenyl-triazen-carbonsäure
	$CH_3O.CON_3$ Azidoameisensäure-methylester	→	$CH_3OOCNH.N:NC_6H_5$ Phenyl-triazen-carbonsäure-methylester
	$C_2H_5O.CON_3$ Azidoameisensäure-äthylester	→	$C_2H_5OOCNH.N:NC_6H_5$ Phenyl-triazen-carbonsäure-äthylester
	$C_6H_5.CON_3$ Benzazid	→	$C_6H_5.CONH.N:NC_6H_5$ Benzoyl-phenyl-triazen

Phenylcarbaminazid läßt sich nicht auf die beschriebene Weise in das entsprechende Triazen, den bereits durch Dimroth bekannt gewordenen Benzol-azo-phenylharnstoff[1], $C_6H_5N:N.NHCONHC_6H_5$, überführen; es entsteht vielmehr nach II ausschließlich Benzanilid. Hier scheint der große Valenzanspruch der Phenylgruppe auf die Carbonylgruppe direkt überzugreifen, wodurch die Haftfestigkeit der Azidogruppe in diesem stark asymmetrisch gebauten Molekül gering wird. Vollkommen resultatlos verläuft die Reaktion mit Carbonylazid, das an und für sich leicht einem vollkommenen Zerfall im Sinne des Schemas $N_2|N|CO|N|N_2$ geneigt ist.[2] Das bei der Gewinnung von Carbonylazid als Nebenprodukt entstehende Hydrazodicarbonazid[3] ist indessen in das entsprechende Triazen überzuführen.

Bei den beiden labilen Azidoestern[4] war das Reaktions-

[1] O. Dimroth, Ber. **40**, 2390 (1907).

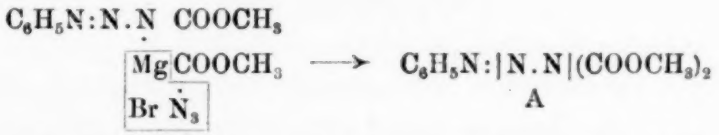
[2] Th. Curtius u. A. Bertho, Ber. **59**, 565 (1926).

[3] W. Kesting, Ber. **57**, 1321 (1924).

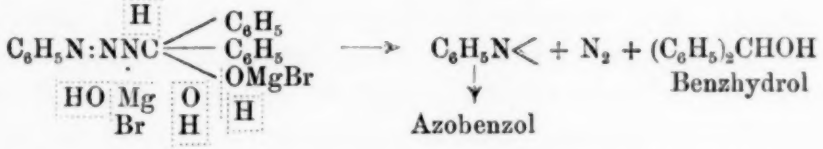
[4] Sie wurden beide auf vereinfachte Weise gewonnen. Vgl. experimentellen Teil.

ergebnis am verwickeltsten, weil bei ihnen außer den Azidogruppen auch die Estergruppen mit der Grignard-Verbindung in Reaktion traten. Es fällt auf, daß in allen Fällen — sei es Triazenbildung oder Austausch der Azidogruppe — die Grignard-Verbindung mit der Azidogruppe, wenn auch nicht immer bevorzugt so doch mindestens gegenüber ihrer Reaktion mit der Carbonylgruppe nicht untergeordnet reagiert.

Aus dem Reaktionsgemisch vom Azidoameisensäuremethylester wurde in größerer Menge das sehr beständige Dicarboxymethylanilin[1]), $C_6H_5.N(COOCH_3)_2$, isoliert, dessen Entstehung ohne Schwierigkeit erklärt werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß durch Einwirkung eines Moleküls Ester auf die Anlagerungsverbindung intermediär die Verbindung A entsteht, die unter Stickstoffverlust Dicarboxymethylanilin liefert. Bei der Reaktion mit Azidoameisensäureäthylester fehlte der entsprechende Körper.



Bei beiden Azidoestern wird jedoch außerdem in gleicher Weise durch Vakuumdestillation ein hochsiedendes rotes Öl (pro Versuch etwa 2,5 g) gewonnen, das in der Hauptsache aus Benzhydrol, etwas Azobenzol und wenig Diphenyl (wahrscheinlich aus der Grignard-Lösung stammend) besteht und durch geeignete Methoden in seine Bestandteile zerlegt werden konnte. Benzhydrol und Azobenzol dürften Zerfalls- bzw. Zersetzungsprodukte der bei durchgreifender Grignardierung des Azidoesters entstehenden Anlagerungsverbindung sein:



Sie sind also das Ergebnis einer Inanspruchnahme der Estergruppen durch die Grignard-Verbindung.

Die aus Carbaminazid, Hydrazodicarbonazid und Benzazid entstandenen Triazene sind relativ beständige Körper, die unter Stickstoffentwicklung schmelzen und wie alle fettaromatischen Triazene farblos sind. Weitaus am unbeständigsten sind die aus den beiden Azidoestern erhaltenen Phenyltriazen-carbonsäureester, deren vollkommene Reinigung weder

[1]) O. Dimroth, Ber. **37**, 3682 (1904).

im Hochvakuum, noch mit Wasserdampf im Vakuum möglich war. Sie zersetzen sich zwischen etwa 90° und 100°. Es sind gelbliche, ölige, leicht oxydable Flüssigkeiten, die zumal in der Kälte teilweise krystallin erstarren.

Alle besprochenen Körper können als Derivate einer Phenyltriazencarbonsäure aufgefaßt werden. Die Carbonsäure aus ihnen selbst zu gewinnen erscheint aussichtslos. Triazencarbonsäureester sind bisher noch nicht bekannt geworden.

Von besonderem Interesse war die Konfiguration der besprochenen Verbindungen, also die Frage, welchem Rest in diesen Verbindungen die Iminogruppe benachbart ist, denn bekanntlich sind die disubstituierten Triazene, ebenso wie ihre Halogenmagnesiumverbindungen einseitig konfiguriert.[1])

Den aus Carbaminazid und Hydrazodicarbonazid erhaltenen, durchaus harnstoffartigen Produkten liegt zweifellos die bevorzugte Harnstoffstruktur zugrunde. Hierfür spricht die Tatsache, daß der bereits durch Dimroth bekannt gewordene Benzol-azo-phenylharnstoff[2]) einwandfrei als Harnstoff erwiesen wurde und daß, wo doch die Reaktion der gewöhnlichen Iminogruppe in Diazoaminoverbindungen mit Phenylcyanat unter normalen Verhältnissen leicht erfolgt, beide mit diesem Körper nicht in Reaktion gebracht werden konnten.[3]) Ebensowenig Neigung, mit Phenylcyanat zu reagieren, zeigt das aus Benzazid und Phenylmagnesiumbromid erhaltene Triazenderivat, das damit als Benzol-azo-N-benzamid erscheint. Bei den Estern, d. h. beim Phenyltriazencarbonsäureäthylester wurde der Beweis erbracht, daß die angeschriebene Formel den Körper darstellt. Das einwandfreieste Resultat in dieser Hinsicht liefert, wie bereits H. Goldschmidt[4]) und später O. Dimroth[5]) zeigten, die Überführung des Triazens mit

[1]) O. Dimroth, Ber. **38**, 674 (1905); **40**, 2394 (1907).

[2]) O. Dimroth, Ber. **40**, 2387 (1907).

[3]) Da die Reaktion beide Male in doppelter Richtung verlaufen konnte, schien in diesen beiden Fällen ihre Benutzung zur Konfigurationsermittlung (s. u.) ohnehin nicht zweckdienlich. Vgl. Biltz, Ber. 58, 2187 (1925).

[4]) Goldschmidt u. Holm, Ber. **21**, 1016 (1888); Ders. u. Bardach, Ber. **25**, 1359 (1892).

[5]) loc. cit. Anm. 1.

Phenylcyanat bzw. Naphthylcyanat in die Harnstoffe und deren darauffolgende Spaltung mit Säuren in der Kälte. Es mußte, falls die angegebene Formel richtig war, die Reaktion folgendem Schema gehorchen:

$$\mathrm{ROOCNH.N{:}NC_6H_5 + C_6H_5NCO}$$

$$\longrightarrow \mathrm{ROOC\underset{\substack{\cdot\\ \mathrm{CO}\\ \cdot\\ \mathrm{NH}\\ \cdot\\ \mathrm{C_6H_5}}}{N}.N{:}NC_6H_5} \xrightarrow{+\,\mathrm{HCl}} \mathrm{ROOC\underset{\substack{\cdot\\ \mathrm{CO}\\ \cdot\\ \mathrm{NH}\\ \cdot\\ \mathrm{C_6H_5}}}{N}H} + \mathrm{C_6H_5\underset{\substack{\cdot\\ \mathrm{Cl}}}{N}{:}N}$$

Das war auch tatsächlich der Fall. Die leicht entstehenden Harnstoffe wurden zwar nicht rein isoliert, sondern sofort in benzolischer Lösung der Hydrolyse mit Salzsäure unterworfen. Das entstandene Benzoldiazoniumchlorid wurde jeweils durch Kuppelung mit β-Naphthol nachgewiesen. Auch hier zeigt sich eine Bevorzugung der Atomgruppierung .NH.CO.

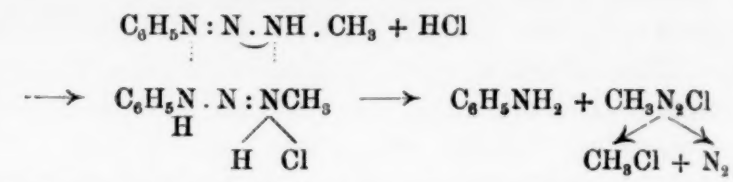
Die dem Phenyltriazencarbonester analoge Konfiguration liegt auch beim Phenyl-methyl-triazen[1]) vor. Der Phenylrest ist beide Male an die Azogruppe geknüpft. Aus dieser Gegenüberstellung geht besonders augenscheinlich hervor, daß auf die Konfiguration nicht allein die verschiedene Acidität der Gruppen, sondern sicher auch räumliche Faktoren von Einfluß sind.

Die verschiedene Acidität der Gruppen kommt in dem Ergebnis der Säurespaltung in der Hitze zum Ausdruck, die beim Phenylmethyltriazen, $C_6H_5N{:}N.NH.CH_3$, und beim Benzol-azo-harnstoff, $C_6H_5N{:}N.NH.CONH_2$, wo dies leicht gezeigt werden kann, in verschiedener Richtung verläuft. Die Säurespaltung in der Hitze läßt daher keinen Schluß auf die Konfiguration zu, vielmehr erfolgt nach der Dimrothschen Hypothese[2]) die Spaltung der fettaromatischen Triazene stets derart, daß die „elektropositivere" Gruppe bei der zunächst erfolgenden Bildung einer Anlagerungsverbindung das Säureanion in seine Nähe zu bringen sucht, z. B. beim Phenylmethyltriazen gemäß der Gleichung (nach Dimroth):

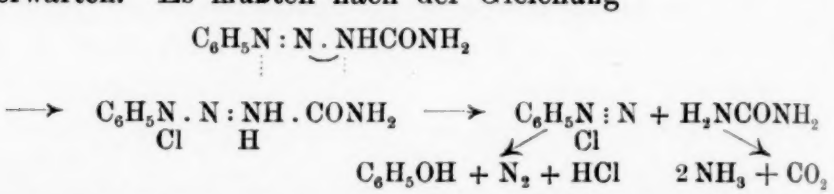
---

[1]) O. Dimroth, Ber. **38**, 674 (1905); **40**, 2394 (1907).

[2]) O. Dimroth, a. a. O.



Beim Benzol-azo-harnstoff war ein umgekehrtes Ergebnis zu erwarten. Es mußten nach der Gleichung



Phenol und Harnstoff bzw. schließlich Ammoniak und Kohlendioxyd entstehen. Diese Erwartung traf zu. Beim Übergießen des Benzol-azo-harnstoffs mit starker Salpetersäure krystallisierte aus dem sich selbst erwärmenden Gemisch sofort Harnstoffnitrat aus, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure bildete sich keine Spur von Anilin, wohl aber Phenol, Salmiak und Kohlendioxyd, beides sicher eine ausgezeichnete Bestätigung der Dimrothschen Annahme.

Experimenteller Teil

Benzol-azo-harnstoff (Phenyl-triazen-carbon-amid)

8,6 g ($^1/_{10}$ Mol) Carbaminazid[1]) werden eben in 125 ccm absolutem Äther gelöst und diese Lösung in der Verdrängungsapparatur in eine aus 15,7 g Brombenzol ($^1/_{10}$ Mol), 2,4 g Magnesiumspänen ($^1/_{10}$ Mol) und 50 ccm absolutem Äther bereitete eisgekühlte Grignard-Lösung eingetragen. Die Reaktion ist zumal bei Zugabe des ersten Drittels der Azidlösung sehr heftig. Daher ist gute Kühlung erforderlich. Stickstoff wird hierbei nicht abgespalten, doch geht wie auch bei dem weiter unten beschriebenen Verfahren stets etwas Äther verloren. Die Anlagerungsverbindung scheidet sich alsbald ab. Das Reaktionsprodukt wird unter Rückfluß noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf in kleinen Portionen in ein in einem Scheidetrichter befindliches Gemisch von 125 ccm kon-

[1]) Dessen Gewinnung s. Curtius u. Heidenreich, dies. Journ. [2] 52, 467 (1895).

zentrierter Salmiaklösung und 12,5 ccm konzentriertem Ammoniak eingetragen, und durch dauerndes Schütteln wird eine Zersetzung der Anlagerungsverbindung erzielt. Die das Triazen enthaltende gelbe Ätherschicht wird abgehoben, wobei man noch etwas absoluten Äther zusetzen kann und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben als Rückstand 2,5—3,0 g des Benzol-azo-harnstoffs, der, zweimal aus Benzol umkrystallisiert, in farblosen Blättchen erhalten wurde. Schmp. 157° unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

0,1314 g gaben 0,2466 g CO_2 und 0,0607 g H_2O.
3,428 mg „ 1,007 ccm N (korr.) bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_7H_8ON_4$:		Gefunden:
C	51,20	51,18 %
H	4,91	5,29 „
N	34,14	34,20 „

Bei Anwendung von Jodbenzol ist das Reaktionsprodukt durch Jod verunreinigt. Durch Zugabe geeigneter geringer Mengen Hydrazinhydrat zur Salmiaklösung kann dies vermieden werden.

In der Salmiaklösung kann hier, wie überhaupt bei allen beschriebenen Versuchen, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffwasserstoff nachgewiesen werden.

Der Benzol-azo-harnstoff ist gut löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin. Er gibt eine gelblichweiße Silberverbindung, löst sich beim Erwärmen mit Kali 1 : 1 zu gelber Lösung auf (Kaliumverbindung!) und fällt daraus beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure wieder aus.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt vollständige Hydrolyse in Phenol, Ammoniak, Kohlendioxyd und Stickstoff ein. Das mit verdünnter Salzsäure entstandene Ammoniumchlorid konnte ebenso wie das Phenol leicht aus der Hydrolysierungsflüssigkeit isoliert werden. Beim Übergießen der Substanz mit etwa 40 prozent. Salpetersäure wird die Substanz unter Erwärmung zersetzt, und Harnstoffnitrat scheidet sich quantitativ in reiner Form ab. Das von Phenol durch Ausäthern befreite verdünnte Reaktionsgemisch ergab beim Einengen nach dem Kochen mit Tierkohle weiße Krystalle, die sich mit Harnstoffnitrat (157°) als identisch erwiesen.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf den Harnstoff führte zu keinem Ergebnis. Es konnte weder durch Erwärmen,

noch durch mehrwöchentliches Stehenlassen eine Reaktion erzielt werden.

Die Silberverbindung wird in gelblichweißen Flocken am besten erhalten, wenn die alkoholische Lösung des Phenyltriazen-carbonamids mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt wird. Sie ist praktisch unlöslich in Chloroform.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylcarbaminazid

Der Versuch wurde bei wechselnden Bedingungen angesetzt. Das Ergebnis blieb das gleiche.

1,62 g Phenylcarbaminazid[1]) ($^1/_{100}$ Mol) in 30 ccm absolutem Äther; 1,57 g Brombenzol ($^1/_{100}$ Mol), 0,24 g Magnesiumspäne ($^1/_{100}$ Mol), 10 ccm absoluter Äther; 25 ccm konzentrierte Salmiaklösung, 2,5 ccm konzentriertes Ammoniak, 1,9 g Rückstand aus dem Ätherauszug. Dieser Rückstand gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keine Fällung und erweist sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als Benzanilid. Schmp. 161° o. Z. Mischschmelzpunkt.

Sek. Hydrazid der Phenyl-triazen-carbonsäure

5 g ($^1/_{33}$ Mol) Carbohydrazidchlorhydrat[2]) in konzentrierter wäßriger Lösung werden mit 100 ccm alkoholfreiem Äther überschichtet und bei Eiskühlung unter Rühren mittels Rührwerk diazotiert (etwa 5 g Natriumnitrit). Die Carbonylazid[3])-Hydrazodicarbonazid-Ätherlösung wird 2 Tage über Glaubersalz getrocknet. Theoretisch mußten etwa 3,4 g Azid in der Lösung enthalten sein; der Erfahrung nach wird nur eine etwa 75 prozent. Ausbeute erzielt. Mit dieser Lösung wird eine aus 1,46 g ($^2/_{33}$ Mol) Magnesiumspänen, 9,5 g ($^2/_{33}$ Mol) Brombenzol und 30 ccm absolutem Äther dargestellte Grignard-Lösung in der Verdrängungsapparatur langsam versetzt. Der Äther gerät ins Sieden. Kühlung und Außenkühlung. Es wird hierbei kein Stickstoff abgespalten. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich die sandige Anlagerungsverbindung ausgeschieden hat, wird noch 5 Minuten auf dem Wasserbade gelinde erhitzt und dann unter kräftigem Schütteln in 100 ccm konzentrierter Salmiak-

---

[1]) Dessen Gewinnung s. Curtius u. Hofmann, dies. Journ. [2] 53, 530 (1896); Burkhardt, dies. Journ. [2] 58, 228 (1898).

[2]) W. Kesting, Ber. 57, 1321 (1924).

[3]) Th. Curtius u. A. Bertho, Ber. 59, 565 (1926).

lösung, die mit 10 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt ist, langsam eingetragen. Die braune Ätherschicht wird abgehoben, über Nacht über Natriumsulfat getrocknet, der Äther im Vakuum abgesaugt und der schmierige Rückstand neuerdings in Alkohol gelöst. Durch Fällung mit alkoholischer Silbernitratlösung erhält man eine flockige Fällung von gelbbrauner, noch unreiner Silberverbindung, die abfiltriert und getrocknet wurde. 1,5 g. Sie wird fein pulverisiert, in absolutem Äther suspendiert und durch Einleiten von gewaschenem, trockenen Schwefelwasserstoff in das freie Triazen übergeführt. Die Umsetzung ist vollständig, wenn nach längerem, verkorkten Stehen der Schwefelwasserstoffgeruch bestehen bleibt. Die Ätherlösung wird vom Silbersulfid abfiltriert, neuerdings im Vakuum eingeengt und läßt dabei nur das aus Hydrazodicarbonazid entstandene sek. Hydrazid der Phenyl-triazen-carbonsäure in Nadeln ausfallen, das abfiltriert und dreimal aus Benzol umkrystallisiert in winzigen Nädelchen erhalten wird, die bei 162° unter vollkommener Zersetzung schmelzen. Die Äthermutterlauge liefert eine weitere kleine Menge der Substanz. Die Ausbeute leidet durch die infolge der Explosivität der beiden Azide notwendigen Gewinnungsweise. Wassergehalt!

4,309 mg gaben 8,150 mg CO_2 und 1,88 mg H_2O,
3,458 mg „ 1,014 ccm N (korr.) bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_8$:		Gefunden:
C	51,51	51,60 %
H	4,33	4,88 „
N	34,35	34,03 „

Die reine Silberverbindung wird beim Versetzen der alkoholischen Lösung des reinen Harnstoffs mit alkoholischer Silbernitratlösung erhalten. Amorph, tiefgelb, verpufft in der Flamme, fast unlöslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin.

6,096 mg gaben 0,898 ccm N (korr.) bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_8Ag_3$:		Gefunden:
N	17,33	17,07 %

Phenyl-triazen-carbonsäure-methylester

Gewinnung des Azidoameisensäuremethylesters. Der Azidoameisensäuremethylester wurde ebenso wie der im nachfolgend beschriebenen Versuch erforderliche Äthylester nach vereinfachter Methode

gewonnen. Bei der bisherigen Darstellungsweise[1]) wurde der Umsatz des Chlorkohlensäuremethylesters mit Ammoniumazid benutzt. Dasselbe läßt sich mit dem leichter zu beschaffenden Natriumazid bewerkstelligen.

70 g umkrystallisiertes, fein pulverisiertes Natriumazid (etwas mehr als 1 Mol) werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 94,5 g (1 Mol) Chlorkohlensäuremethylester übergossen und innig gemischt. Die Umsetzung beginnt alsbald und macht sich durch Steigerung der Temperatur bemerkbar. Die Flüssigkeit gerät ins Sieden. Zweckmäßig kühlt man den Reaktionskolben, sobald die Umsetzung zu intensiv zu werden droht, von außen mit Eis. Das Ganze bleibt über Nacht stehen. Der Kolbeninhalt wird dann abgenutscht, der Salzrückstand mit Äther nachgewaschen und der praktisch chlorfreie Azidoameisensäuremethylester ohne oder besser mit Vakuum destilliert, da die letzten Anteile sich leicht explosionsartig zersetzen. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Sdp. 102—103°. Ausbeute quantitativ.

10,1 g ($^1/_{10}$ Mol) Azidoameisensäuremethylester werden mit 50 ccm absolutem Äther versetzt und so tropfenweise in der Verdrängungsapparatur in eine aus 15,7 g ($^1/_{10}$ Mol) Brombenzol, 2,4 g ($^1/_{10}$ Mol) Magnesiumspäne und 50 ccm absolutem Äther hergestellte Grignard-Lösung gegeben. Gute Außenkühlung des Kolbens ist notwendig. Nicht unbeträchtliche Gasentwicklung. Anfänglich erzeugt jeder zugegebene Tropfen der Azidlösung ein knacksendes Geräusch. Zum vollständigen Umsatz wird das Reaktionsgemisch mit der zähflüssig abgeschiedenen Anlagerungsverbindung noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann im Scheidetrichter in 125 ccm eisgekühlte konzentrierte Salmiaklösung, die mit 12,5 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt ist, in kleinen Portionen eingetragen. Ätherverluste gleicht man durch Zugabe von etwas Äther aus. Die den Triazenester und eine Reihe von Nebenprodukten enthaltende tiefrote Ätherschicht wird abgehoben und mit Natriumsulfat über Nacht getrocknet. Beim Absaugen des Äthers im Vakuum scheidet sich infolge der Abkühlung in größerer Menge ein Körper aus, der sich als Dicarboxymethylanilin erwies. Er wird rasch abgesaugt. Bei großer Winterkälte scheidet sich der Körper (etwa 2—2,5 g) von selbst aus dem schließlich zurückbleibenden tiefroten Öl ab. Aus Alkohol nach dem Kochen mit Tierkohle krystallisiert er in farblosen, flachen Spießen vom Schmp. 142/143°.

---

[1]) Th. Curtius, dies. Journ. [2] 52, 481 (1895).

0,1090 g gaben 0,2310 g CO_2 und 0,0569 g H_2O.
5,706 mg „ 0,336 ccm N (korr.) bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$:		Gefunden:
C	57,40	57,80 %
H	5,30	5,84 „
N	6,70	6,85 „

Es wurde versucht, aus dem Reaktionsprodukt durch Destillation im Hochvakuum den Triazenester abzuscheiden. Dieser Versuch mißlang, da bereits vor 100° Zersetzung und starke Gasentwicklung beobachtet wurde. Auch eine Wasserdampfdestillation im Vakuum lieferte kein Ergebnis.

Die einzige Methode zur Reinigung des Triazenesters führte über das Silbersalz. Zu diesem Zweck löst man das Reaktionsprodukt in Alkohol und fällt mit alkoholischer Silbernitratlösung den Ester als flockige, gelbe Silberverbindung (2 g), die abgesaugt wird. Hierbei färbt sich die alkoholische Fällflüssigkeit tief carminrot. Die Ursache der beständigen Färbung konnte noch nicht festgestellt werden. Beim Äthylester ist die Erscheinung gleichartig. Die Silberverbindung wird nach reichlichem Auswaschen getrocknet und gepulvert, in Äther suspendiert und mit trockenem Schwefelwasserstoffgas umgesetzt. Aus der filtrierten Ätherlösung wird durch Abdampfen der rohe Ester erhalten. Durch nochmaliges Überführen in die sodann reine, hellgelbe Silberverbindung und Umsetzung mit Schwefelwasserstoff wird eine weitere Reinigung erzielt. Man erhält so den Ester als zähflüssiges, gelbliches Öl, das bei längerem Stehen, zumal im Winter, langsam teilweise in Nädelchen krystallisiert, sich im übrigen aber allmählich unter Zersetzung tiefrot färbt. Ein eingeschmolzenes Präparat lieferte nach 2 Monaten kein Silbersalz mehr. Das Gefäß besaß Druck.

Von einer Analyse des freien Esters wurde abgesehen. Analysen der Silberverbindung wurden jedoch ausgeführt. (Näheres s. Äthylester.) Diese ist amorph, hellgelb, löst sich etwas in Chloroform und fällt daraus mit Ligroin in Flocken aus.

3,990 mg gaben 0,494 ccm N bei 22° und 755 mm.
14,72 mg „ 5,60 mg Ag.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_3Ag$:		Gefunden:
N	14,69	14,23 %
Ag	37,72	38,04 „

Das Filtrat der Silbersalzfällung wurde vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Wasser durchgeschüttelt und der daraus gewonnene Ätherextrakt über Glaubersalz getrocknet. Durch Destillation im Vakuum erhält man ein bei 0,5 mm etwa zwischen 100° und 110° übergehendes rotes Öl, das nicht erstarrte und als aus Benzhydrol, Azobenzol und Diphenyl bestehend erkannt wurde. Zur Trennung in seine Bestandteile wurden 3 g in 25 ccm absolutem Äther gelöst und in eine aus 1,2 g Magnesium, 7,1 g Methyljodid und 25 ccm Äther dargestellte Grignard-Lösung gegeben und das Ganze noch $^1/_2$ Stunde erhitzt. Äther und Diphenyl wurden im Vakuum weggenommen und der Rückstand in 200 ccm sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Benzhydrol wird dabei regeneriert, während Azobenzol ziemlich vollständig in Hydrazobenzol übergeführt wird.[1]) Wasserdampfdestillation führt schließlich weitere Trennung herbei. Zur vollkommensten Entfernung des Azobenzols reduziert man mit Zinkstaub und Alkali und gewinnt das aus Benzhydrol entstandene Diphenylmethan, das ohne Schwierigkeit in Form seiner Nitroderivate identifiziert werden konnte.

Phenyl-triazen-carbonsäure-äthylester

Die Gewinnung des Azidoameisensäureäthylesters gestaltet sich analog wie die des Methylesters (s. d.). Angewandt: 70 g Natriumazid (etwas mehr als ein Mol), 108,5 g (1 Mol) Chlorkohlensäureäthylester. Ausbeute quantitativ. Siedepunkt des Azidoesters 114—115°; bei 20,5 ccm 34°.

Der Versuch zur Überführung des Azidoameisensäureäthylesters in den Phenyltriazencarbonsäureäthylester wurde in analoger Weise vorgenommen, wie beim Methylester beschrieben. 11,5 g ($^1/_{10}$ Mol) Azidoameisensäureäthylester, 50 ccm absoluter Äther. 15,7 g ($^1/_{10}$ Mol) Brombenzol, 2,4 g ($^1/_{10}$ Mol) Magnesiumspäne, 50 ccm absoluter Äther. Nicht unbeträchtliche Stickstoffentwicklung. Ein dem Dicarboxymethylanilin analoger Körper wurde jedoch nicht in dem nach dem Absaugen des Ätherauszuges schließlich zurückbleibenden roten Öl aufgefunden. Destillationsmethoden führten ebenfalls nicht zur Isolierung des Esters. Diese gelang über die Silberverbindung, wie beim Methylester beschrieben. Durch nochmaliges Wiederholen des Reinigungsverfahrens wird der weitgehend gereinigte Ester als gelbes, zähflüssiges Öl erhalten, das hinsichtlich seiner Konsistenz und Haltbarkeit dem Methylester ähnliche Eigenschaften zeigt. Aus dem alkoholischen

[1]) Franzen u. Deibel, Ber. 38, 2716 (1905).

Filtrat der Silbersalzfällung sind die gleichen Produkte zu isolieren wie beim Methylester. Die Analyse wurde mit der gereinigten Silberverbindung angestellt. Diese ist amorph, hellgelb, verpufft wie alle bisher beschriebenen Silberverbindungen in der Flamme, löst sich noch weniger in Chloroform als die Silberverbindung des Methylesters und fällt daraus mit Ligroin aus. Beide Silberverbindungen lassen sich zur Silberbestimmung nicht in der Bombe analysieren, denn bereits nach kurzer Berührung mit den Salpeterdämpfen erfolgt explosionsartige Zersetzung unter Feuererscheinung. Daher wurden die Analysenproben im langhalsigen Glaskölbchen zunächst durch Erhitzen vorsichtig zersetzt und sodann mit rauchender Salpetersäure oxydiert.

7,251 mg gaben 9,540 mg CO_2 und 2,21 mg H_2O.
5,984 mg „ 0,705 ccm N (korr.) bei 21° und 755 mm.
0,2220 g „ 0,1061 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_3Ag$:		Gefunden:
C	36,02	35,89 %
H	3,36	3,41 „
N	14.01	13,59 „
Ag	35,96	35,97 „

Konfigurationsbeweis. Es wurde festgestellt, daß im Gegensatz zum Benzol-azo-harnstoff die Ester leicht unter starker Erwärmung mit Phenylcyanat reagieren. Um die Reaktion zu mäßigen, wurden 0,95 g Äthylester in 30 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 0,6 g Phenylcyanat versetzt. Der Cyanatgeruch verschwand; es gelang jedoch nicht, den entstandenen Harnstoff aus den sich beim Wegnehmen des Benzols ergebenden Schmieren in krystallisierbarer Form zu fassen. An Stelle von Benzol wurde mit dem gleichen negativen Ergebnis auch Ligroin und Aceton angewendet. Der verschmierte Rückstand wurde daher in Benzol gelöst und zur Spaltung des vermuteten Harnstoffs Salzsäuregas eingeleitet. Das sich am Boden ausscheidende zähflüssige Produkt wurde nach dem Abgießen des Benzols mit Wasser extrahiert und der wäßrige Auszug in eine alkalische β-Naphthollösung eingetragen. Die Abscheidung des Benzol-azo-β-naphthol-natriums wird durch Zugabe von Kochsalz vervollständigt. Damit war nachgewiesen, daß die Spaltung in dem auf S. 107 erwähnten

Sinn in Benzoldiazoniumchlorid und α-Phenyl-β-carboxyäthylharnstoff verläuft. Bei der Empfindlichkeit der Estergruppen war zu erwarten, daß dieser Harnstoff nicht rein zu isolieren sein würde. Das traf zu.

Ein Versuch mit α-Naphthylcyanat ergab ein analoges Ergebnis.

Benzoyl-phenyl-triazen

Eine filtrierte Lösung von 14,7 g ($^1/_{10}$ Mol) Benzazid[1]) in 100 ccm absolutem Äther wird in der Verdrängungsapparatur zu einer aus 15,7 g ($^1/_{10}$ Mol) Brombenzol, 2,4 g ($^1/_{10}$ Mol) Magnesiumspäne und 50 ccm absolutem Äther bereiteten Grignard-Lösung langsam zugegeben. Eiskühlung. Die Umsetzung wird durch 10 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbade vervollständigt. Das Reaktionsprodukt, das die braune Anlagerungsverbindung in halbflüssiger Form ausgeschieden enthält, wird in 125 ccm konzentrierter gekühlter Salmiaklösung, die mit 12,5 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt ist, unter starkem Schütteln eingetragen, die abgehobene Ätherschicht wird über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum weggenommen. Die alkoholische Lösung des Rückstandes, der nur zum kleineren Teil aus dem gesuchten Triazen besteht, wird mit alkoholischer Silbernitratlösung gefällt. 2,8 g Silberverbindung. Das alkoholische Filtrat enthält Harze und unverändertes Benzazid. 2 g der Silberverbindung werden in Äther suspendiert und mit Schwefelwasserstoffgas umgesetzt. Das Filtrat hinterläßt nach dem Absaugen im Vakuum ein rötliches Öl, das im Verlauf von einigen Tagen strahlig krystallinisch erstarrt. Aus Benzol–Ligroin erhält man nach dreimaligem Umkrystallisieren das Benzoyl-phenyl-triazen in farblosen, schimmernden Blättchen, die unter Gasentwicklung bei 84° schmelzen. Schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol. Der Versuch, das Phenylbenzoyltriazen in benzolischer Lösung mit Phenylcyanat zur Einwirkung zu bringen, führte zu keinem Resultat.

3,526 mg gaben 8,97 mg CO_2 und 1,60 mg H_2O.
3,966 mg „ 0,654 ccm N (korr.) bei 19° und 755 mm.

---

[1]) Th. Curtius, Ber. 23, 3029 (1890).

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON_3$:		Gefunden:
C	69,33	69,38 %
H	4,92	5,08 „
N	18,66	18,77 „

Die Silberverbindung, die aus der reinen Substanz erhalten wurde, ist etwas in Chloroform löslich und kann daraus in hellgelben Flocken erhalten werden. Unlöslich in Ligroin.

4,264 mg gaben 0,456 ccm N (korr.) bei 21,5° und 756 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}ON_3Ag$:		Gefunden:
N	12,66	12,33 %

Mitteilung aus dem Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe

Zur Säuregradbestimmung im Weine mit Diazoessigester

Von

G. Bredig und **K. Siebenmann**[1])

(Eingegangen am 3. Mai 1927)

Die von Th. Curtius[2]) in seinen klassischen Untersuchungen beobachtete Einwirkung von Säuren auf Diazoessigester wurde bekanntlich von W. Fraenkel und G. Bredig[3]) zu einer sehr empfindlichen Methode ausgearbeitet, um auf katalytisch-kinetischem Wege die Konzentration der Wasserstoffionen zu bestimmen. Schon in einer der ersten Mitteilungen[4]) wurde auf die Verwendung dieser Methode zur Bestimmung des Säuregrades in Weinen hingewiesen. Solche Messungen sind später in der Tat von Dutoit und Duboux[5]) und von Quartaroli[6]) gemacht worden. Es schien uns jedoch nötig, diese Methode mit älteren, die zur Messung des Säuregrades des Weines gegeben wurden, zu vergleichen, insbesondere mit der schönen Methode von Th. Paul und Ad. Günther[7]), welche den „Säuregrad" des Weines definierten als die Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen in mg pro Liter und diese durch die katalytische Zuckerinversion maßen.

---

[1]) Auszug aus der Dissertation von K. Siebenmann, „Vergleichende Messungen der Wasserstoffionenkonzentration in verdünnt-alkoholisch-wäßriger Lösung". Karlsruhe, Techn. Hochschule 1925. Dort finden sich die ausführlichen experimentellen Einzelheiten.

[2]) Th. Curtius, dies. Journ. [2] **38**, 396 (1888).

[3]) G. Bredig u. W. Fraenkel, Z. f. Elektrochem. **11**, 525 (1905); W. Fraenkel, Z. f. physikal. Chem. **60**, 202 (1907).

[4]) G. Bredig, Verhandlungen des Naturhist. mediz. Vereins zu Heidelberg, N. F. **9**, 18 (1907).

[5]) Dutoit u. Duboux, Schweizer. Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. **48**, 133 (1910).

[6]) Quartaroli, Staz. sper. agrar. ital. 1910.

[7]) Th. Paul u. A. Günther, Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes **23**, 1 (1905); **29**, 1 (1908); Z. f. Elektrochem. **21**, 80 (1915).

I. Versuche mit reinen alkoholisch-wäßrigen Säurelösungen

Vor allem mußte zunächst festgestellt werden, wie der Gehalt an Alkohol, wie er beim Weine vorkommt, die Diazoessigesterkatalyse durch bekannte Säurelösungen beeinflußt, und zugleich mußte auch die Wirkung des Alkoholzusatzes auf die Zuckerinversion und auf die E.M.K. der Wasserstoffgaskette verglichen werden.

Zu diesem Zwecke wurde die Katalyse des Diazoessigesters nach der Reaktionsgleichung

$$N_2HC.CO_2C_2H_5 + H_2O = (HO)H_2C.CO_2C_2H_5 + N_2$$

durch Pikrinsäure, Salpetersäure, Weinsäure, Essigsäure und Malonsäure bei steigendem Alkoholzusatz bis zu 18% Vol.-% bei 25,0° kinetisch gemessen. Ist k die gemessene Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung und h die Konzentration der Wasserstoffionen in Mol pro Liter, so ergab sich in Übereinstimmung mit älteren Versuchen von W. Fraenkel und P. Kolbach unter der Annahme, daß Salpetersäure bei den in Frage kommenden Verdünnungen von $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ normal-NHO_3 vollständig in Ionen auch bei Alkoholzusatz zerfallen bleibt, bis zu 22 Gew.-% Alkohol experimentell die Beziehung:

$$k = (38{,}5 - 1{,}07 \,.\, A) \,.\, h, \qquad (1)$$

worin A die „Gewichtsprozente", d. h. die Anzahl Gramme Äthylalkohol in 100 ccm Lösung und h die Konzentration der Wasserstoffionen in Mol pro Liter bedeuten. Dies zeigt folgende Tabelle 1:

Tabelle 1

Katalytische Zersetzung des Diazoessigesters bei 25,0° durch 0,00210-normale HNO_3: $h = 0{,}00210$

Alkohol		$\left(\frac{k}{h}\right)$ beob.	$\left(\frac{k}{h}\right)$ ber.
Vol.-%	Gew.-% = A		
3,00	2,42	—	35,9
6,00	4,83	33,5	33,3
9,00	7,25	30,4	30,8
12,00	9,68	28,4	28,2
15,00	12,13	25,4	25,5
18,00	14,61	23,1	22,9

Der Wert 38,5 für die Geschwindigkeitskonstante k bei der Wasserstoffionenkonzentration 1 Mol pro Liter und dem Alkoholgehalt $A = 0$ stimmt gut mit den früher von W. Fraenkel und E. Spitalsky[1]) erhaltenen Zahlen. Da im einzelnen Versuch ein leicht abnehmender Gang der Konstanten k von wenigen Prozenten mit der Zeit wahrzunehmen war, wurde diese stets graphisch auf die Anfangszeit des Versuches extrapoliert.

Ebenso ergab sich für die Katalyse bei der Zuckerinversion nach den Versuchen von Th. Paul und A. Günther und aus unseren mit ihrer Methode ausgeführten Versuchen mit $^1/_{500}$-n. HCl bei 75,86° bis zu 15 Gew.-% Alkohol die Beziehung

$$k = (3{,}92 - 0{,}202\,A).h \qquad (2)$$

Man erhält so folgende Tabelle 2, in welcher die mit * bezeichneten Werte direkt gemessen wurden:

Tabelle 2

Katalytische Zuckerinversion bei 75,86° durch 0,00200-normale HCl: $h = 0{,}00200$

Alkohol								
Vol.-%	0	3,00	6,00	9,00	12,00	15,00	18,00
Gew.-% = A	0	2,42	4,83	7,25	9,68	12,13	14,61
$\left(\frac{k}{h}\right)$	3,92*	3,86	3,80	3,74*	3,68	3,62	3,55*

Die elektromotorische Kraft einer Wasserstoffelektrode in wäßriger $^1/_{500}$-normaler HNO_3-Lösung gegen eine rein wäßrige gesättigte Chlorkalium–Kalomelelektrode erwies sich bei Zimmertemperatur praktisch als unabhängig vom Zusatz von 0 bis 18 Vol.-% Alkohol zur HNO_3-Lösung.

Wir können also wegen dieser Konstanz von h wohl annehmen, daß die Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten k, die bei der Diazoessigestermethode und bei der Zuckerinversionsmethode beobachtet werden, wenn man zu sehr verdünnten Lösungen von Salpetersäure oder Salzsäure Alkohol bis zu 18 Vol.-% zusetzt, nicht auf eine Veränderung von h also auch des Dissoziationsgrades oder der thermodynamischen „Aktivität" zurückzuführen sind, sondern lediglich auf die „reaktionshemmende" Wirkung des Alkohols, wie sie durch

[1]) E. Spitalsky, Z. f. anorg. Chem. 54, 281 (1907).

die Klammer in den Gleichungen (1) und (2) ausgedrückt wird. Wenn nun aber der gleiche Alkoholzusatz die katalytische Wirkung von Säuren wie Essigsäure, Weinsäure, Malonsäure stärker zurückdrängt als bei Salpetersäure, Salzsäure und Pikrinsäure, so ist also dieser Unterschied einer Verkleinerung des Wertes von h also einer Rückdrängung der Dissoziation oder der „Aktivität" dieser schwachen Säuren durch Alkohol zuzuschreiben. In der Tat erhielten wir folgende Messungen bei der Diazoessigestermethode:

Tabelle 3

Diazoessigesterkatalyse bei 25,0° durch 0,00250 Mol Weinsäure pro Liter

Vol.-% Alkohol	0,00	3,00	6,00	9,00	12,00	15,00	18,00
$k \cdot 10^3$	45,3	41,4	37,3	32,3	27,9	24,0	19,6
$h \cdot 10^3$	1,18	1,15	1,11	1,05	0,99	0,94	0,86

Die letzte Zeile der Tabelle 3 wurde nach Gleichung (1) berechnet und zeigt den Rückgang der Ionendissoziation oder der „Aktivität" der Weinsäure durch Alkoholzusatz. Wir sehen also, daß durch den Zusatz von 18 Vol.-% Alkohol h bzw. die Aktivität von $^1/_{400}$-molarer Weinsäure für Diazoessigesterkatalyse um 27% erniedrigt wird. In ähnlicher Weise fanden wir diese Erniedrigung von h für 0,00195-molare Malonsäure zu 6,6%, für 0,0967-normale Essigsäure zu 23,5% durch denselben Alkoholzusatz von 18 Vol.-%.

Für die Zuckerinversion durch diese schwachen Säuren erhielten wir folgende Messungen:

Tabelle 4

Zuckerinversion bei 75,86° durch 0,00250 Mol Weinsäure im Liter:

Vol.-% Alkohol	0,00	3,00	6,00	9,00	12,00	15,00	18,00
$k \cdot 10^4$	43,5	40,3	38,0	35,2	33,2	29,9	26,6
$k \cdot 10^3$	1,11	1,04	1,00	0,94	0,90	0,82	0,75

Die letzte Zeile der Tabelle 4 wurde nach Gleichung (2) berechnet. Hiernach geht also die Ionendissoziation oder Aktivität der $^1/_{400}$-molaren Weinsäure durch 18 Vol.-% Alkoholzusatz um 32,4% zurück. In ähnlicher Weise fanden wir diese Erniedrigung von h durch 18 Vol.-% Alkohol für 0,00195-molare Malonsäure zu 21%, für 0,0967-normale Essigsäure zu 30,4%.

Die elektromotorische Kraft von Wasserstoffelektroden in obigen Säurelösungen haben wir ebenfalls nach Alkoholzusatz gegen eine rein wäßrige, gesättigte Chlorkalium-Calomel-Elektrode gemessen und auch hier zum Unterschied von Salzsäure und Salpetersäure einen erheblichen Rückgang des nach der einfachen Nernstschen Formel berechneten Wertes von h, also der Wasserstoffionenkonzentration im älteren Sinne oder der thermodynamischen „Aktivität" bei Weinsäure, Malonsäure und Essigsäure gefunden. Durch Zusatz von 18 Vol.-% Alkohol ging das so berechnete h zurück bei 0,00250-molarer Weinsäure um 25%, bei 0,00195-molarer Malonsäure um 5%, bei 0,0967-molarer Essigsäure um 20%. Wegen der Unsicherheit in bezug auf die Anwendbarkeit der Nernstschen Formel für die gemessenen Ketten und in bezug auf das Diffusionspotential legen wir auf diese Werte weniger Wert.[1])

Wir können unsere Ergebnisse für reine wäßrige Lösungen in folgender Tabelle 5 zusammenfassen:

Tabelle 5

Säure	Mol pro Liter	$h \cdot 10^3$				
		Elektromotorisch beob. bei 18°	Nach Diazoessigestermethode beob. bei 25°	Nach Zuckerinversionsmethode beob. bei 76°	Aus elektrischer Leitfähigkeit berechnet bei 25°	bei 76°
Salpetersäure	0,00210	2,13	2,10	2,12	2,10	2,10
Malonsäure .	0,00195	1,12	1,05	1,05	1,14	—
Weinsäure . .	0,00250	1,30	1,18	1,11	1,19	—
Essigsäure . .	0,0967	1,39	1,32	1,15	1,33	1,15

Für den prozentischen Rückgang $\frac{\delta h}{h} \cdot 100$ der Aktivität durch Alkoholzusatz erhalten wir folgende Tabelle 6:

[1]) Ausführliche Theorie solcher Ketten vgl. L. Michaelis u. Mizutani, Z. f. physik. Chem. **116**, 135 u. 350 (1925); Mizutani, ebenda **118**, 318 (1925); G. Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2098 (1925).

Tabelle 6

Säure	Mol pro Liter	Vol.-% Alkohol	$\frac{\delta h}{h} \cdot 100$		
			Mit elektrometrisch. Methode	Mit Diazoessigestermethode	Mit Zuckerinversionsmethode
Malonsäure .	0,00195	6	—	3	7
		12	—	5	14
		18	5	7	21
Weinsäure . .	0,00250	6	8	8	10
		12	16	16	21
		18	25	27	32
Essigsäure . .	0,0967	6	7	8	10
		12	13	15	21
		18	20	23	30

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß die Diazoessigestermethode für Weinsäure und Essigsäure Werte liefert, welche mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten gut übereinstimmt. Aus Tabelle 6 ersehen wir, daß der Einfluß des Alkohols auf die h-Werte der drei schwachen Säuren verschieden groß ist, und daß die drei Methoden etwas verschiedene Werte ergeben. Nach der Zuckerinversionsmethode scheint sich für alle drei organischen Säuren ein stärkerer Einfluß des Alkoholzusatzes auf den Wert von h als nach den beiden anderen Methoden zu ergeben.

II. Bestimmung des Säuregrades von vier deutschen Weinen

Die Frage, welche der drei erwähnten Methoden für die Bestimmung des Säuregrades von Weinen am geeignetsten ist, kann nur durch direkte Vergleichsmessungen entschieden werden. Solche haben wir mit vier deutschen Weinen ausgeführt. Die Weine wurden uns in dankenswerter Weise von der landwirtschaftlichen Versuchsstation Augustenberg bei Durlach (Baden) zur Verfügung gestellt.

a) Die Diazoessigestermethode

Bei den vier Weinen trat während der Versuche fast ausnahmslos ein geringes aber deutliches Fallen der Geschwindigkeitskonstanten k ein. Analog wie bei den Versuchen mit $^1/_{500}$-n. HNO_3 wurde daher die Geschwindigkeitskonstante auf die Zeit $t = 0$ graphisch extrapoliert. Parallelversuche lieferten gut übereinstimmende Resultate. In Tabelle 7 sind je zwei Versuche mit den vier Weinen bei 25° zusammengestellt. Um zu zeigen, wie stark sich bei den einzelnen Versuchen die Geschwindigkeitskonstanten mit der Zeit t ändern, sind in Kol. 5 für jeden Versuch der erste und letzte Wert von k, in Kol. 4 die dazugehörigen Zeiten in Minuten angegeben.

Der Säuregrad, also die Anzahl mg H-Ion pro Liter ($= h \cdot 10^3$), ist in der letzten Kol. angeführt und nach der Gleichung (1) berechnet.

Tabelle 7

	Jahrgang	A = g Alkohol in 100 ccm	t	k	k extr.	Mittel	$h \cdot 10^3$
Gaillard weiß . .	1913	4,17	12	56,3	56,8	56,7	1,67
			36	55,3			
„	1913	4,17	10	56,0	56,6		
			33	54,5			
Burgunder weiß	1921	13,22		—	10,1	10,3	$0{,}42_5$
„	1921	13,22	10	10,5	10,6		
			56	9,9			
Portugieser rot .	1923	7,15	12	11,9	12,0	12,0	$0{,}38_8$
			58	11,4			
„	1923	7,15	12	11,9	12,0		
			71	11,3			
Gaillard weiß . .	1922	5,17		—	49,4	49,7	1,51
„	1922	5,17	21	48,9	50,5		
			42	47,9			

b) Die Inversionsmethode

Die von Th. Paul[1]) speziell für die Weinuntersuchung ausgearbeitete Methode wurde im wesentlichen wie von ihm beschrieben gehandhabt. Bei den Versuchen mit Wein wurde die Enddrehung aus der Anfangsdrehung zu Beginn des Versuches berechnet, indem für jeden Grad Rechtsdrehung 0,4416 — 0,00506 . t Grad Linksdrehung nach vollendeter Inversion angenommen wurde. 5,000 g reinste Saccharose (Merck) wurden in 40 ccm Wein gelöst und in einem Meßkolben mit Wein auf 50 ccm aufgefüllt. Die Volumvermehrung durch den Zuckerzusatz hat, wie Th. Paul nachgewiesen hat, keinen merklichen Einfluß auf den Säuregrad des Weines. Um invertierende Stoffe, die den regelmäßigen Gang der Inversion stören, unschädlich zu machen, wurde jeder Wein vor Ansetzen der Zuckerlösung 30 Minuten auf 90° erhitzt.[2]) Die Eigendrehung des Weines wurde durch einen besonderen Versuch ermittelt. Die untersuchten Weine drehten alle nach rechts. Um aus den einzelnen Ablesungen in der üblichen Weise die Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen, muß zunächst die Eigendrehung von jeder Einzelablesung subtrahiert werden. Die Resultate der Inversionsversuche bei 76° sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Von einem Wein (Portugieser) konnte wegen der tiefen Farbe der Säuregrad mit der Zuckerinversionsmethode nicht bestimmt werden.

Tabelle 8

	Jahrgang	A	k	Mittel	$h \cdot 10^3$
Gaillard . . .	1913	4,17	54,4 53,8	$54{,}1_0$	1,42
Burgunder . .	1921	13,22	12,6 12,3	$12{,}4_5$	0,35
Gaillard . . .	1922	5,17	51,0 50,9	$50{,}9_5$	1,35

[1]) A. a. O. Vgl. auch W. Kerp, Nahrungsmittelchemie in Vorträgen (Leipzig 1914), S. 87.

[2]) Th. Paul, a. a. O.

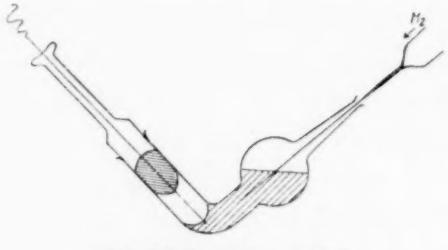
Die Berechnung von h erfolgte analog wie bei den Diazoessigesterversuchen nach Gleichung (2).

c) Die Wasserstoffkette

Versucht man die Pt-H_2-Elektrode in der üblichen Weise auch bei Weinen anzuwenden, so gelingt dies nicht[1]), indem infolge eines störenden Vorganges an der Pt-Elektrode die E.M.K. der Kette:

$$\text{Pt-H}_2\,/\,\text{Wein}\,/\,\text{gesättigte Kalomelektrode}$$

stark und unregelmäßig fällt, statt bis zu einem konstanten Wert anzusteigen. Die Methode liefert jedoch reproduzierbare Werte, wenn in folgender Weise verfahren wird: Man sättigt vor Einsetzen der Platindrahtelektrode (Elektrodengefäß, vgl. Figur) den Wein mit Wasserstoff durch 15 Minuten langes



H_2-Elektrodengefäß

Einleiten des capillaren H_2-Stromes. Darauffolgende Messungen bei stehender H_2-Blase und mit frisch platinierten Elektroden liefern E.M.K.-Werte, die auf $\pm$ 0,5 Millivolt reproduzierbar sind. Jedoch macht sich auch bei dieser Versuchsanordnung der störende Reduktionsvorgang bemerkbar, indem die E.M.K., nachdem sie den (reproduzierbaren) Maximalwert erreicht hat, nach kürzerer oder längerer Zeit wieder fällt. Wegen des notwendigen, häufigen Platinierens der Elektroden kommt die Methode für regelmäßige Untersuchungen kaum in Frage.

Die mit frisch platinierten Elektroden, mit stehender Wasserstoffblase gewonnenen Resultate sind hier nur zum Vergleich mit den beiden anderen Methoden herangezogen und in Tabelle 9 angeführt. Das Diffusionspotential zwischen dem

[1]) Vgl. Th. Paul, a. a. O.

Wein und der gesättigten KCl-Lösung (Agar-Agar-Heber) wurde vernachlässigt.

Tabelle 9

	Jahrgang	Temp.	E in Millivolt	p_H	$h \cdot 10^3$
Gaillard . . .	1913	22,0°	409,7	2,77$_4$	1,68
		22,3	409,9		
Burgunder . .	1921	22,0	447,1	3,40$_5$	0,39$_4$
		22,0	446,4		
Portugieser . .	1923	18	448,0	3,43$_1$	0,37$_1$
		18	448,7		
Gaillard . . .	1922	18	413,9	2,83$_5$	1,46

Die Resultate der drei Methoden sind zum Vergleich in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

1		2	3	4	5	6
	Jahrgang	Alkohol in g/Liter	Freie Säure in g/Liter ber. als Weinsäure	Säuregrad gemessen durch		
				H_2-Kette (18—22°)	Diazoester (25°)	Inversion (76°)
Gaillard . .	1913	41,7	13,1	1,68	1,67	1,42
Burgunder .	1921	132,2	8,8	0,39	0,42	0,35
Portugieser .	1923	77,5	5,0	0,37	0,39	—
Gaillard . .	1922	51,7	7,3	1,46	1,51	1,35

Die in Kol. 4, 5 und 6 angeführten Säuregrade zeigen für die H_2-Kette und die Diazoessigestermethode weitgehende Übereinstimmung. Für erstere, auf die wir hier nicht viel Gewicht legen, liegen sie etwas tiefer (im Mittel 3%). Wesentlich tiefere Resultate liefert die Inversionsmethode. Der nach dieser Methode bei 76° bestimmte Säuregrad bleibt im Mittel um 15% hinter dem nach der Diazoessigestermethode bei 25° ermittelten Wert zurück. Als Ursache dieser Abweichung ist in erster Linie die höhere Versuchstemperatur anzusprechen, indem organische Säuren wie Weinsäure und Essigsäure bei

76° schwächer dissoziert sind als bei 25°. Zudem übt wohl der Alkohol bei 76° in Gegenwart von Rohrzucker einen etwas stärkeren Einfluß auf die Dissoziation aus.

Ordnet man die vier Weine nach ihrem Säuregrad, so folgen sie bei allen drei Methoden in derselben Reihenfolge. Auch stehen die einzelnen Werte bei jeder Methode angenähert im selben Verhältnis zueinander. Auf Grund der vorliegenden Versuche beurteilt, tritt also bei 76° während eines Inversionsversuches keine durchgreifende chemische Veränderung der Weine ein. Jedoch hat die Diazoessigestermethode den Vorteil, daß sie bei allen Weinen, auch dunkelfarbigen, anwendbar ist und den bei gewöhnlicher Temperatur vorhandenen Säuregrad ermittelt. Vielleicht wäre, ohne alle theoretischen Umrechnungen und Hypothesen, eine einfache experimentelle Festlegung des Säurecharakters eines Weines bei Zimmertemperatur die, daß man diejenige Weinsäurekonzentration aufsucht, welche bei gleichem Alkoholgehalt den Diazoessigester ebenso schnell zersetzt wie die zu untersuchende Weinprobe.

Karlsruhe i. B., Technische Hochschule, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Über N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon und über N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure

Von

August Darapsky

(Eingegangen am 7. Mai 1927)

Alle bisher beschriebenen Hydrazinosäuren enthalten den Hydrazinrest an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom; sie sind also α-Hydrazinosäuren.[1])

Bei dem Versuche, eine β-Hydrazinosäure, nämlich die β-Hydrazino-β-phenylpropionsäure,

$$C_6H_5.CH(NH.NH_2).CH_2.CO_2H,$$

durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β-Brom-β-phenylpropionsäure darzustellen, erhielt ich[2]) früher statt dessen das isomere Hydrazid der β-Oxy-β-phenylpropionsäure,

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.NH.NH_2$$

Die Reaktion verläuft also analog der Einwirkung vom Ammoniak.[3])

Von γ-Hydrazinosäuren war zu vermuten, daß diese ähnlich den γ-Aminosäuren leicht zur Ringbildung neigen. Die Umsetzung von Halogensäuren mit Hydrazinhydrat war in diesem Falle nicht anwendbar, da γ-Halogensäuren mit Basen äußerst leicht Halogenwasserstoff abspalten und in die zugehörigen γ-Lactone übergehen. So liefert z. B. γ-Phenyl-γ-brombuttersäure schon bei der Einwirkung von Soda unter Austritt von Bromwasserstoff γ-Phenyl-γ-butyrolacton.

---

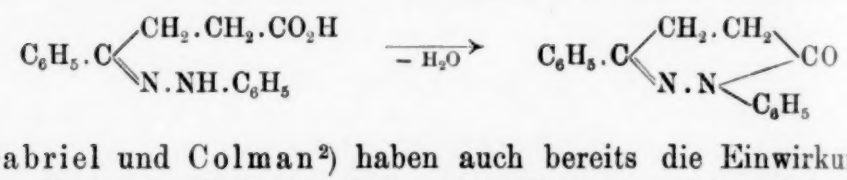
[1]) Vgl. Darapsky, dies. Journ. [2] 96, 251 (1917).
[2]) Ebenda S. 270.
[3]) Posner, Ber. 38, 2318 (1905).

Ich veranlaßte daher Herrn van der Beck, auf anderem Wege die Darstellung einer γ-Hydrazinosäure zu versuchen, nämlich durch Reduktion des Hydrazons einer γ-Ketonsäure. Wir gingen dabei von der β-Benzoylpropionsäure,

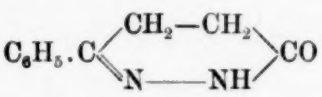
$$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

aus.

Das Phenylhydrazon dieser Säure ist bereits von Fittig[1]) dargestellt worden; es geht sehr leicht unter Austritt von einem Molekül Wasser in eine ringförmige Verbindung über:



Gabriel und Colman[2]) haben auch bereits die Einwirkung von Hydrazin (Hydrazinsulfat und Kalilauge) auf das Kaliumsalz der Ketosäure untersucht; sie erhielten dabei kein Hydrazon, sondern unter gleichzeitigem Ringschluß dasselbe 3-Phenylpyridazinon, welches Curtius[3]) zuerst aus dem Ester der Säure mit Hydrazinhydrat gewonnen hatte:



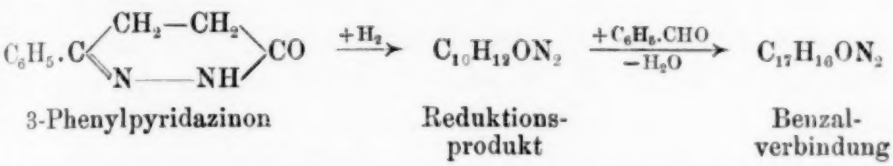
Auch unsere Versuche zur Darstellung des Hydrazons aus der freien Säure und Hydrazinhydrat führten gleichfalls immer zu dieser Verbindung.

Wir versuchten nun weiter, in dem 3-Phenylpyridazinon die Stickstoffkohlenstoffdoppelbindung zur einfachen zu reduzieren und dann den Ring zur Hydrazinosäure aufzuspalten. Diese Reduktion nahm aber einen ganz unerwarteten Verlauf. Sie wurde mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung ausgeführt. Das Reduktionsprodukt war in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich und gab schon in wäßriger Lösung beim Schütteln mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung, die in Alkali unlöslich war. Die Analyse der Benzalverbindung führte zu der empirischen Formel $C_{17}H_{16}ON_2$. Beim

---

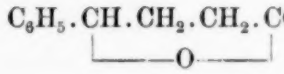
[1]) Ann. Chem. **299**, 1 (1898).
[2]) Ber. **32**, 399 (1899).
[3]) Dies. Journ. [2] **50**, 529 (1894).

Kochen mit Säuren spaltete die Benzalverbindung ein Molekül Benzaldehyd ab, der mittels Hydrazinsulfat als Benzaldazin quantitativ bestimmt wurde. Das Reduktionsprodukt selbst hat demnach die Formel $C_{10}H_{12}ON_2$ und entsteht somit aus dem 3-Phenylpyridazinon unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen:



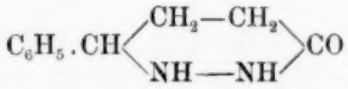
3-Phenylpyridazinon — Reduktionsprodukt — Benzalverbindung

Das Reduktionsprodukt gab ferner mit einem Molekül Chlorwasserstoff ein salzsaures Salz von der Formel $C_{10}H_{12}ON_2$, HCl. Bei längerem Kochen mit starker Salzsäure wurde Hydrazinchlorid abgespalten, während andererseits das Lacton der γ-Phenyl-γ-oxybuttersäure,

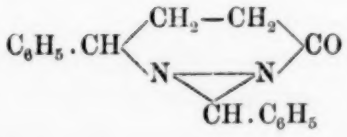


entstand.

Die nächstliegende Vermutung, daß das Reduktionsprodukt noch den ursprünglichen Sechserring enthält und somit der Formel



entspricht, wird durch die leichte Entstehung der Benzalverbindung widerlegt, da man dieser sonst die unwahrscheinliche Struktur

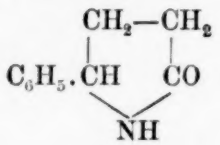


zuschreiben müßte.

Gegen die weiter mögliche Annahme, daß sich schon bei der Reduktion der Pyridazinonring zur Hydrazinosäure geöffnet habe, spricht außer der Zusammensetzung auch die Unlöslichkeit der erhaltenen Benzalverbindung in Alkalien.

Sicheren Aufschluß über die Konstitution des Reduktionsproduktes gab erst das Verhalten gegen salpetrige Säure. Auf Zugabe von Natriumnitrit zu der wäßrigen Lösung des salz-

sauren Salzes unter Eiskühlung schied sich unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydul ein hellgelbes Öl ab, das sofort erstarrte. Das Produkt bildete, aus heißem Wasser umkrystallisiert, große farblose Prismen und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}O_2N$. Beim Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stieg der Schmelzpunkt langsam von 71° auf 110°; die Substanz verlor dabei, wie die nähere Untersuchung ergab, ein Molekül Krystallwasser. Die wasserfreie Verbindung besaß die Formel $C_{10}H_{11}ON$ und erwies sich als identisch mit dem bereits auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf das Amid der Phenylisocrotonsäure, von Koehl[1]) dargestellten α'-Phenyl-α-pyrrolidon oder Lactam der γ-Phenyl-γ-aminobuttersäure:

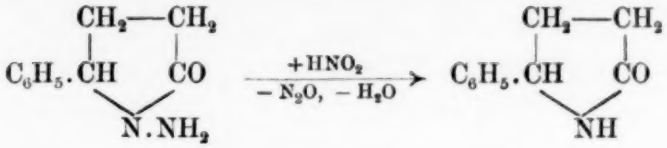


Koehl gibt als Schmelzpunkt für die Substanz 91° an; diese Abweichung liegt aber nur daran, daß Koehl den Krystallwassergehalt übersehen hat und infolgedessen für seine nicht ganz wasserfreie Verbindung einen Mittelwert zwischen 71° und 110° als Schmelzpunkt fand. Das Lactam wurde weiter nach der Vorschrift von Koehl mit Barytlauge und Kohlensäure in die γ-Phenyl-γ-aminobuttersäure übergeführt, deren Schmelzpunkt übereinstimmend mit seinen Angaben bei 216° gefunden wurde. Auch das aus der Aminosäure dargestellte salzsaure Salz schmolz entsprechend den Angaben von Koehl bei 180°.

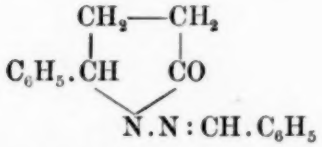
Aus der Bildung von Phenylpyrrolidon und Stickoxydul bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Reduktionsprodukt des 3-Phenyl-pyridazinons geht hervor, daß dieses eine freie, an ein Ringstickstoffatom gebundene Aminogruppe enthält. Das Reduktionsprodukt stellt somit das fünfgliedrige Anhydrid der γ-Phenyl-γ-hydrazinobuttersäure oder das N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon dar, und die Einwirkung von salpetriger Säure darauf ist folgendermaßen zu formulieren:

---

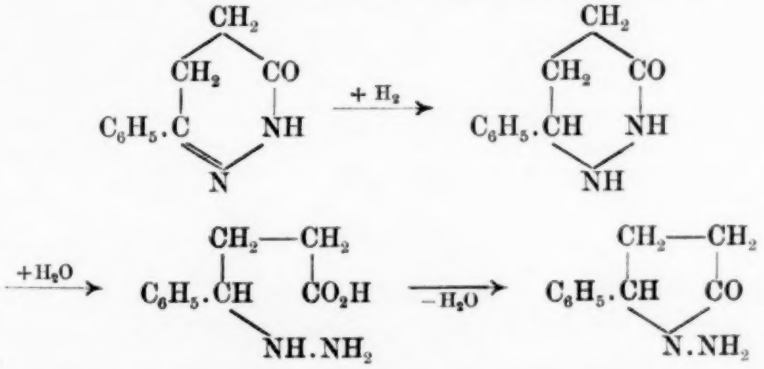
[1]) Ber. **36**, 174 (1903).



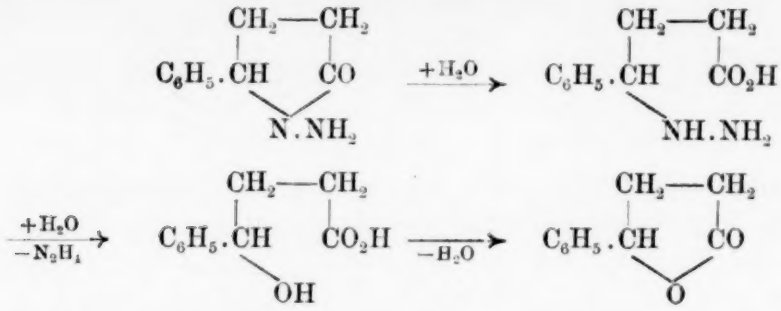
Diese Formel erklärt auch die leichte Bildung einer Benzalverbindung und deren Unlöslichkeit in Alkalien:



Es tritt somit bei der Reduktion des 3-Phenylpyridazinons Ringverengerung ein, indem der ursprünglich vorhandene Sechserring in einen Fünferring übergeht. Dieser Verlauf der Reaktion läßt sich vielleicht so erklären, daß das 3-Phenylpyridazinon bei der Hydrierung zunächst normalerweise zwei Wasserstoffatome aufnimmt; das so entstehende Dihydroprodukt ist aber nicht beständig, sondern wird sofort weiter unter Wasseraufnahme zu γ-Phenyl-γ-hydrazinobuttersäure aufgespalten, welch letztere endlich unter Wiederaustritt von Wasser in ihr fünfgliedriges Anhydrid, das N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon, übergeht:

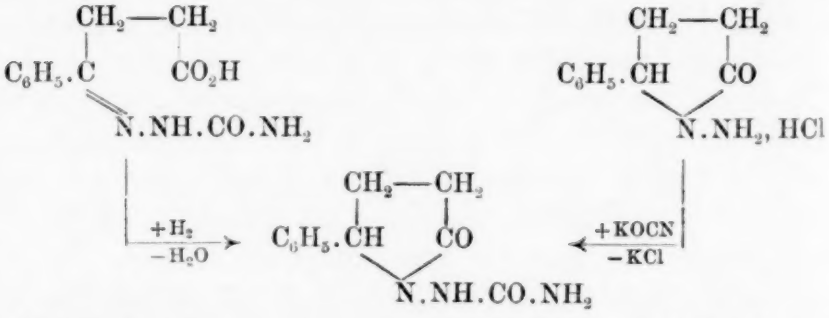


Versuche, das N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon zur Hydrazinosäure aufzuspalten, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Bei längerem Kochen mit Säuren entstand γ-Phenyl-γ-butyrolacton neben Hydrazinsalz; die wohl zunächst entstehende Hydrazinosäure bildet unter Abspaltung von Hydrazin die zugehörige γ-Oxysäure, welch letztere sofort weiter in das entsprechende Lacton übergeht:

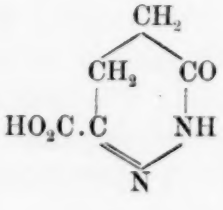


Heiß gesättigte Barytlauge war selbst bei langem Kochen ohne Einwirkung, während das α'-Phenyl-α-pyrrolidon, obwohl es denselben Ring enthält, auf diese Weise leicht zerlegt wurde. Durch den Eintritt der Aminogruppe an das Stickstoffatom des Phenylpyrrolidons wird also dessen Beständigkeit gegen Alkalien ganz bedeutend erhöht.

Mit Semicarbazid lieferte β-Benzoylpropionsäure ein in Wasser unlösliches normales Semicarbazon. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam trat aber auch hier Ringschluß ein, und zwar entstand so die gleiche Carbonamidverbindung, die auch aus dem salzsauren Salz obigen N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidons durch Einwirkung von Kaliumcyanat erhalten wurde:



Ich habe dann weiter Herrn Philipp veranlaßt, den Reaktionsverlauf bei der Reduktion eines dem 3-Phenylpyridazinon ähnlich zusammengesetzten Körpers, nämlich der Pyridazinon-3-carbonsäure,



zu untersuchen.

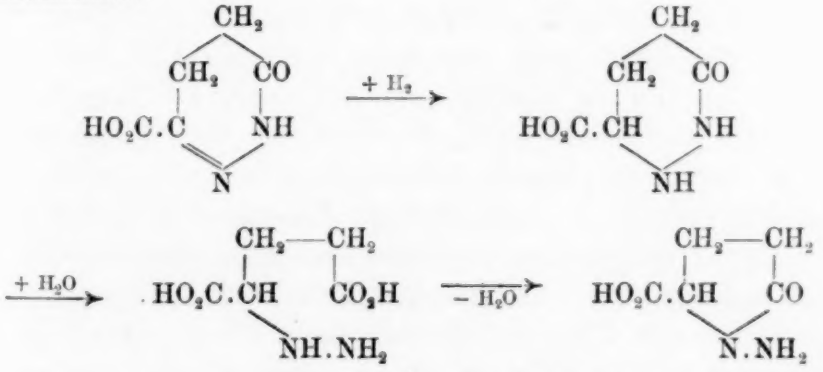
Die Pyridazinon-3-carbonsäure wurde nach Gabriel[1]) durch Einwirkung von Hydrazinsulfat und Natronlauge auf α-Ketoglutarsäure,

$$HO_2C.CO.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

unter Zwischenbildung ihres Natriumsalzes erhalten. Bei dem Versuche, aus α-Ketoglutarsäure und fertigem Hydrazinhydrat unmittelbar Pyridazinon-3-carbonsäure oder deren Diammoniumsalz darzustellen, waren die Ausbeuten merkwürdigerweise bedeutend schlechter als nach der Gabrielschen Methode.

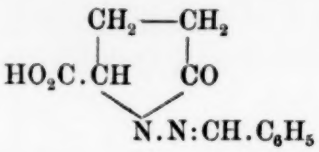
Die Pyridazinon-3-carbonsäure wurde nun mit Natriumamalgam in wäßriger Lösung reduziert. Das Reduktionsprodukt war in Wasser spielend löslich und gab beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort eine schön weiße Benzalverbindung, die in Alkalien leicht löslich war. Die Analyse der Benzalverbindung führte zu der Formel $C_{12}H_{12}O_3N_2$. Dem Reduktionsprodukt selbst kommt demnach die Formel $C_5H_8O_3N_2$ zu, und es entsteht somit aus der Pyridazinon-3-carbonsäure durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen, indem aber auch hier, ebenso wie bei der Reduktion des 3-Phenylpyridazinons, gleichzeitig der Sechserring in einen Fünferring übergeht.

Das Reduktionsprodukt der Pyridazinon-3-carbonsäure ist hiernach zu betrachten als das fünfgliederige Anhydrid der α-Hydrazinoglutarsäure oder als N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure:

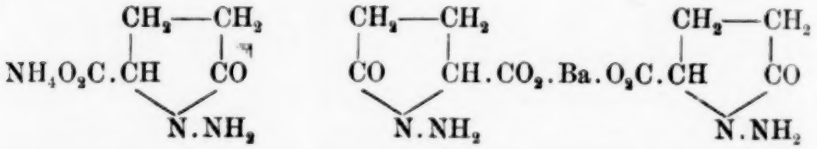


Diese Formel erklärt einerseits die leichte Bildung einer Benzalverbindung, die infolge der Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe in Alkalien löslich ist,

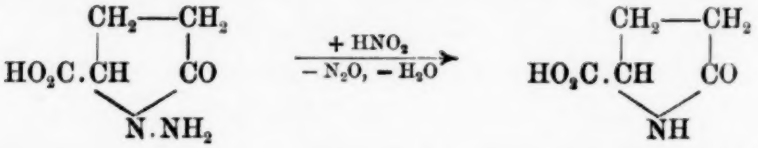
[1]) Ber. **42**, 655 (1909).



und macht es andererseits verständlich, daß bei dem Ammoniumsalz nur ein Ammoniumrest eingetreten ist, während das Bariumsalz zwei Reste des Körpers auf ein Bariumatom enthält:



Die Einwirkung von salpetriger Säure auf N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon hatte, wie oben erwähnt, zum α'-Phenyl-α-pyrrolidon geführt. Bei entsprechendem Reaktionsverlauf sollte N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure mit salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickoxydul die von Haitinger[1]) bereits auf anderem Wege dargestellte und als Pyroglutaminsäure beschriebene α-Pyrrolidon-α'-carbonsäure liefern:

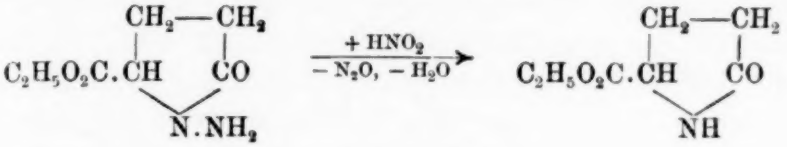


Wir untersuchten zunächst die Einwirkung von Silbernitrit auf N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure. Eine Entwicklung von Stickoxydul trat dabei nicht ein, und beim Eindampfen der Lösung wurden zwei verschiedene Substanzen erhalten, die aber beide nicht das Silbersalz der Pyroglutaminsäure darstellten. Auch beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine wäßrige Lösung von N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure entstand lebhafte Gasentwicklung; das entweichende Gas enthielt aber kein Stickoxydul, und beim Eindampfen der Lösung hinterblieb ein Sirup, der keinerlei Ähnlichkeit mit Pyroglutaminsäure zeigte.

Wir haben schließlich auch noch durch Einwirkung von absolut alkoholischer Salzsäure auf N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure den salzsauren Äthylester dargestellt und auf sein

[1]) Monatsh. 3, 228 (1882).

Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht. Bei Zusatz von Natriumnitrit zu der wäßrigen Lösung des salzsauren Esters trat keine Reaktion ein. Als aber die Lösung vorher mit Salzsäure angesäuert wurde, entwickelte sich Stickoxydul, während gleichzeitig sich ein Öl abschied; letzteres konnte den Äthylester der Pyroglutaminsäure darstellen:



Bei der Analyse des erhaltenen Öls wurde indessen ungefähr doppelt soviel Stickstoff gefunden, als sich für den Äthylester der Pyroglutaminsäure berechnet. Zur Verseifung wurde das Öl längere Zeit in Wasser gekocht und die Lösung eingedampft; der Rückstand bildete ein dickes Öl, während die erwartete Pyroglutaminsäure nach den Angaben von Haitinger ein fester, gut krystallisierender Körper vom Schmp. 182—183° darstellt.

Experimenteller Teil

I. Über N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon

(Nach Versuchen von **Julius van der Beck**[1])

β-Benzoylpropionsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von Gabriel und Colman.[2])

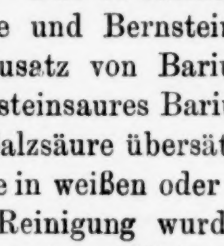
100 g Bernsteinsäureanhydrid und 150 g wasserfreies Aluminiumchlorid, beide fein gepulvert, wurden in einem geräumigen Rundkolben gut gemischt und mit 500 g Benzol versetzt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde das Gemisch am Rückflußkühler im Wasserbade so lange auf etwa 70° er-

[1]) Julius van der Beck, Über N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon, Inaug.-Diss. Köln 1921. Ungedruckt.

[2]) Ber. **32**, 398 (1899).

wärmt, bis die reichliche Entwicklung von Salzsäuregas aufhörte (6 Stunden). Der größte Teil des Benzols wurde dann am absteigenden Kühler abdestilliert, wobei ein äußerst zäher Rückstand hinterblieb, der unter Kühlung in einem Kältegemisch mit 250 g Eiswasser und wenig konzentrierter Salzsäure versetzt wurde. Das so erhaltene klebrige Gemisch von β-Benzoylpropionsäure und Bernsteinsäure wurde in Natronlauge gelöst. Auf Zusatz von Bariumchlorid fiel in Wasser schwer lösliches bernsteinsaures Barium aus. Das Filtrat von letzterem wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei nunmehr rohe β-Benzoylpropionsäure in weißen oder auch bräunlichen Flocken sich abschied. Zur Reinigung wurde die Säure aus Wasser oder auch Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 50 g.

3-Phenylpyridazinon,



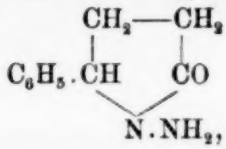
35,6 g β-Benzoylpropionsäure (200 M.M.)[1]) wurden in 200 ccm warmen Alkohol am Rückflußkühler gelöst und tropfenweise mit 10,5 g Hydrazinhydrat (210 M.M.) versetzt. Jeder Tropfen tritt sofort unter lebhafter Erwärmung in Reaktion. Als die ganze Menge zugegeben war, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Bei langsamem Erkalten kristallisierte dann das 3-Phenylpyridazinon in weißen, dicken Säulen vom Schmp. 150° aus. Beim Einengen der alkoholischen Lösung schied sich der Rest ab, so daß die Ausbeute auf 32 g stieg, entsprechend 92% der Theorie. Die Substanz ist, wie Curtius[2]) angibt, löslich in warmen Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser und Äther. Sie ist gegen kochende Alkalien beständig nnd gibt mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt.

---

[1]) M.M. = Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol.

[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 529 (1894).

Salzsaures N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon,



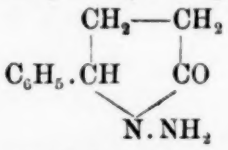
17,4 g 3-Phenylpyridazinon (100 M.M.) wurden in einem Erlenmeyer mit 500 ccm Alkohol in Lösung gebracht, 175 g 3 prozent. Natriumamalgam hinzugefügt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Die Lösung absorbiert sämtlichen Wasserstoff und bleibt klar. Es wurde vom Quecksilber abgegossen und das Reduktionsprodukt anfangs mit Hilfe seiner Benzalverbindung isoliert. Dazu wurde der Alkohol unter vermindertem Druck bis auf etwa 200 ccm abdestilliert und die eingeengte Lösung mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wurde sie in einer dickwandigen Stöpselflasche so lange mit kleinen Anteilen Benzaldehyd geschüttelt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Das Kondensationsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und mit kaltem Alkohol ausgewaschen, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden war. Die reinen Krystalle wurden dann in der unten näher beschriebenen Weise mit Salzsäure zersetzt und nach dem Abblasen des Benzaldehyds mit Wasserdampf bei 50—60° im Vakuum zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein schwach gelblicher, fester Rückstand von N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidonhydrochlorid.

Später wurde in der Weise verfahren, daß unter Umgehung der Benzalverbindung nach der Reduktion des 3-Phenylpyridazinons die alkoholische Lösung direkt mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt wurde. Vom ausgefallenen Kochsalz wurde abfiltriert, der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und dann die neutrale Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Die weiße Salzkruste wurde in wenig Wasser gelöst; nach längerem Stehen an der Luft krystallisierte salzsaures N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon in glänzenden weißen Blättchen aus. Schmp. 168°. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und unlöslich in Benzol und Äther.

I. 0,2242 g gaben 25,9 ccm N bei 17° und 756 mm.
0,2295 g „ 0,1556 g AgCl.
II. 0,2028 g „ 0,1372 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{13}ON_2Cl$ (216,56):		Gefunden: I.	II.
N	13,17	13,27	— %
Cl	16,68	16,77	16,82 „

N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon,

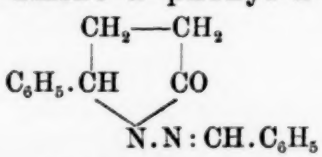


Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 4,2 g salzsaurem N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon wurde mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge versetzt. Dabei fiel die freie Base als gelbes Öl aus, das nach längerem Stehen zu weißen Nadeln erstarrte. Die Substanz ist äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Die Krystallisation gelingt nur schwierig und konnte nicht immer erreicht werden. Schmp. 38°.

0,1927 g gaben 0,4783 g CO_2 und 0,1192 g H_2O.
0,1328 g „ 18,4 ccm N bei 20° und 765 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2$ (176,1):		Gefunden:
C	67,45	67,70 %
H	6,75	6,82 „
N	15,85	15,97 „

Benzal-N-amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon,



2,12 g salzsaures N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (10 M.M.) wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 1,06 g Benzaldehyd (10 M.M.) unter Umschütteln tropfenweise hinzugefügt und die Mischung über Nacht stehen gelassen. Es schied sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Ausbeute 2,5 g, also fast theoretisch. Das Rohprodukt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltenen großen Prismen zeigten den Schmp. 180°. Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien und Säuren.

I. 0,1510 g gaben 0,4293 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.
0,1646 g „ 15,6 ccm N bei 22° und 761 mm.

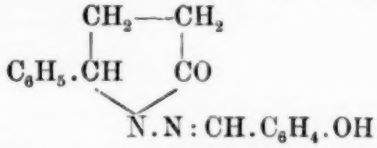
II. 0,1175 g gaben 0,3237 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
0,1413 g „ 13,1 ccm N bei 24° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}ON_2$ (264,1):	Gefunden: I.	II.
C	77,27	77,47	76,90 %
H	6,09	5,91	6,00 „
N	10,60	10,75	10,89 „

Abspaltung und quantitative Bestimmung von Benzaldehyd: 5,3 g Benzalverbindung wurden in einem Kolben mit 75 ccm rauchender Salzsäure durch schnelles Erhitzen gelöst und der Benzaldehyd sofort mit einem lebhaften Dampfstrom in vorgelegte Hydrazinsulfatlösung übergetrieben. Der gelbe Niederschlag von Benzaldazin wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Gefunden 1,89 g, berechnet 2,08 g Benzaldazin.

o-Oxybenzal-N-amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon,



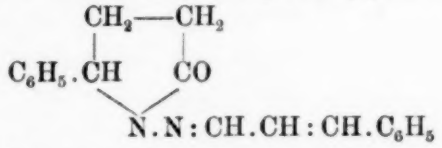
Wurde analog der Benzalverbindung durch Schütteln der wäßrigen Lösung von 2,12 g salzsaurem N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon (10 M.M.) mit 1,22 g Salicylaldehyd (10 M.M.) gewonnen. Die Ausbeute an Rohprodukt war fast quantitativ. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol schmolzen die so erhaltenen feinen weißen Krystalle bei 170°.

0,1537 g gaben 13,8 ccm N bei 20° und 761 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2$ (280):	Gefunden:
N	10,00	10,37 %

Dieses Kondensationsprodukt eignet sich vorzüglich zur Abscheidung der Base aus ihren Lösungen, während die Benzalverbindung leicht teilweise klebrig ausfällt.

Cinnamyliden-N-amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon,



Fiel beim Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung von salzsaurem N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon mit der ent-

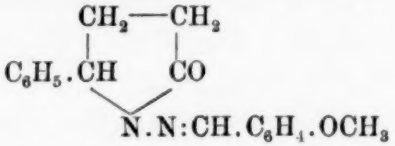
sprechenden Menge Zimtaldehyd in gelblichen Flocken aus und wurde nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzenden gelben Nadeln erhalten. Schmp. 159°.

0,1472 g gaben 13,0 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{18}ON_2$ (290,1):		Gefunden:
N	9,65	9,84 %

Die Substanz zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Braunfärbung.

p-Methoxybenzal-N-amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon,



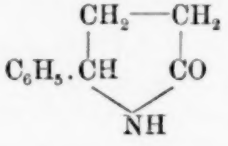
Wurde aus N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidonhydrochlorid durch Kondensation mit Anisaldehyd gewonnen und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Blättchen vom Schmelzp. 93°.

0,2044 g gaben 18,0 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (294,1):		Gefunden:
N	9,53	9,95 %

Einwirkung von salpetriger Säure auf N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon:

Bildung von α'-Phenyl-α-pyrrolidon,



In eine Lösung von 6,72 g salzsaurem N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (30 M.M.) in 40 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung und Rühren so lange starke Natriumnitritlösung langsam zutropfen gelassen, bis die Gasentwicklung und Ölabscheidung aufhörte. Das gelbe Öl erstarrte an der Gefäßwand sofort zu einer zusammenhängenden Masse. Von der wäßrigen Lösung wurde abgegossen und die Substanz in demselben Gefäße aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen derben Prismen wurden an der Luft getrocknet und zeigten dann den Schmp. 71°. Der Körper enthält ein Molekül

Krystallwasser, das im Vakuum über Schwefelsäure langsam entweicht. Die wasserfreie Substanz zeigte den Schmp. 110°.

0,1820 g (lufttrocken) gaben 0,4470 g CO_2 und 0,1221 g H_2O.
0,1463 g „ „ 10,3 ccm N bei 21° und 766 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ON + H_2O$ (179,1):		Gefunden:
C	67,04	66,94 %
H	7,26	7,50 „
N	7,82	8,04 „

0,7533 g der lufttrockenen Verbindung gaben nach eintägigem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0,0753 g Wasser ab.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ON + H_2O$ (179,1):		Gefunden:
H_2O	10,05	10,00 %

0,1218 g (wasserfrei) gaben 0,3329 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.
0,1138 g „ „ 9,0 ccm N bei 22° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ON$ (161,1):		Gefunden:
C	74,52	74,54 %
H	6,89	6,73 „
N	8,70	8,91 „

Die Substanz ist unlöslich in verdünnten Säuren und kalten Alkalien; beim Erwärmen mit letzteren tritt Lösung ein unter Bildung von γ-phenyl-γ-aminobuttersaurem Alkali.

α′-Phenyl-α-pyrrolidon wurde auf anderem Wege schon von Koehl[1]) dargestellt und kurz beschrieben (s. auch S. 132).

γ-Phenyl-γ-aminobuttersäure,
$C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2H$

Auch diese Verbindung wurde bereits von Koehl[2]) dargestellt.

3,6 g α′-Phenyl-α-pyrrolidon wurden mit 50 ccm 25prozent. Barytlauge mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde auf 300 ccm verdünnt, wieder zum Sieden erhitzt und das Barium aus der heißen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Aus dem Filtrat wurden die letzten Reste des Bariums mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure entfernt und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Die ausgeschiedene Säure zeigte, aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 216°.

---

[1]) Ber. 36, 174 (1903).
[2]) Ebenda.

0,1672 g gaben 11,4 ccm N bei 15° und 764 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$ (179,1):		Gefunden:
N	7,82	7,99 %

Die Säure löst sich spielend in Alkalien und Säuren. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung im Vakuumexsiccator krystallisierte salzsaure γ-Phenyl-γ-aminobuttersäure aus. Schmp. 180°.

Versuche zur Aufspaltung von N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon

I. Einwirkung von Salzsäure. 5 g salzsaures N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon wurden mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich an dem Glase große gelbliche Krystalle von Hydrazinbichlorid angesetzt, welches in starker Salzsäure unlöslich ist. Sie zeigten in Übereinstimmung mit den Angaben von Curtius und Jay[1]) den Schmp. 198° unter Zersetzung. Den Boden bedeckte ein dunkles, schweres Öl; dieses war frei von Stickstoff und zeigte die Eigenschaften des Phenylbutyrolactons. Es war unslöslich in Wasser, wurde aber beim Kochen mit Kalilauge zu γ-phenyl-γ-oxybuttersaurem Kalium gelöst.

Auch mit verdünnter Salzsäure trat bei langem Kochen dieselbe Zersetzung des N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidons in Hydrazinchlorid und Phenylbutyrolacton ein, doch blieb unter diesen Umständen das Hydrazinchlorid in Lösung.

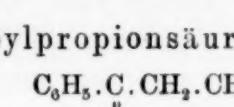
II. Einwirkung von Bariumhydroxyd. 2,3 g N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon wurden in derselben Weise wie das Lactam der γ-Phenyl-γ-aminobuttersäure zuerst mit 20prozent., dann mit heiß gesättigter 30prozent. Barytlauge 5 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Durch Einleiten von Kohlensäure wurde Bariumcarbonat ausgefällt, an der Pumpe abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt und das Kondensationsprodukt trocken gewogen. Es war unlöslich in Natronlauge und schmolz bei 180°, war also mit der S. 140

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 37 (1889).

beschriebenen Benzalverbindung identisch. Die Ausbeute betrug 3,22 g; berechnet 3,45 g.

N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon bleibt also auch bei anhaltendem Kochen mit Barytlauge unverändert.

β-Benzoylpropionsäuresemicarbazon,

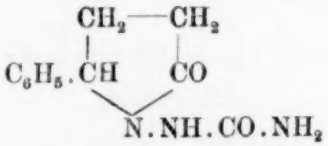


11,1 g Semicarbazidhydrochlorid (100 M.M.) wurden in 200 ccm 92prozent. warmen Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 9,9 g Kaliumacetat und 17,8 g β-Benzoylpropionsäure (100 M.M.) in 300 ccm warmen Alkohol vermischt. Allmählich schied sich in großen Mengen ein rein weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Er war ein Gemenge von β-Benzoylpropionsäuresemicarbazon und Kaliumchlorid. Das Produkt wurde nach 24stündigem Stehen abgesaugt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Die Ausbeute an reinem Semicarbazon betrug 19,7 g, entsprechend 83,7 %. Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkalien und fällt durch Säuren unverändert wieder aus. Schmp. 181° unter Zersetzung.

0,3104 g gaben 0,6391 g CO_2 und 0,1572 g H_2O.
0,2017 g „ 31,3 ccm N bei 16° und 766 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$ (235,1):		Gefunden:
C	56,15	56,14 %
H	5,57	5,68 „
N	17,86	18,12 „

Carbonamid-N-amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon,



I. Aus β-Benzoylpropionsäuresemicarbazon

9,4 g β-Benzoylpropionsäuresemicarbazon (40 M.M.) wurden in einem dickwandigen Glase mit Natronlauge gelöst, mit 400 ccm Wasser verdünnt und mit 240 g 2,3 prozent. Natriumamalgam (120 M.M. Wasserstoff) bei Zimmertemperatur hydriert, bis beim Ansäuren mit Salzsäure kein Niederschlag mehr

ausfiel. Nach 12 Stunden wurde die alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt, mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum eingeengt. Die konzentrierte Lösung wurde an der Luft und dann im Exsiccator bis zur völligen Trockene verdunsten gelassen. Zur Trennung vom Kochsalz wurde das Krystallgemisch mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen, der Alkohol im Vakuum entfernt und das ausgeschiedene Carbonamid aus wenig Wasser umkrystallisiert. Schmp. 144°. Es ist löslich in wenig Natronlauge.

0,1124 g gaben 18,7 ccm N bei 18° und 764 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219,1:	Gefunden:
N 19,17	19,14 %

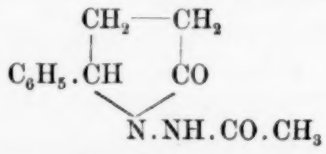
II. Aus N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon

Eine Lösung von 4,24 g salzsaurem N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (20 M.M.) in 10 ccm Wasser wurde in der Kälte mit festem Kaliumcyanat gesättigt und mehrere Stunden stehen gelassen. Beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Er wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol angerieben und von ungelöst bleibendem Kaliumchlorid abfiltriert. Die alkoholische Lösung hinterließ beim Verdunsten das reine Carbonamid. Seine Menge betrug 1,5 g entsprechend 33,6 %. Es schmolz, aus wenig Wasser umkrystallisiert, bei 144°. Die Verbindung stimmte in ihren Eigenschaften mit der vorigen völlig überein. Ein Gemisch beider zeigte ebenfalls den Schmp. 144°.

0,1000 g gaben 16,7 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219,1):	Gefunden:
N 19,17	19,38 %

Acetyl-N-amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon,



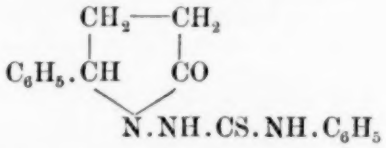
1,76 g N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon, in wenig Alkohol gelöst, wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und gelinde erwärmt. Nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator blieb ein dickes Öl zurück, welches mit wenig

Benzol aufgenommen wurde. Aus der klaren Lösung krystallisierte beim Verdunsten die Monoacetylverbindung in farblosen, kleinen Blättchen aus. Schmp. 109°.

0,1394 g gaben 15,2 ccm N bei 15° und 770 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2N_2$ (218,1):		Gefunden:
N	12,88	12,85 %

Thioharnstoff aus N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon und Phenylsenföl:



1,76 g N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon und 1,3 g Phenylsenföl wurden in einem Porzellantiegel auf dem Sandbade bei 150—200° verrührt. Die erkaltete steinharte Masse zerfiel mit Alkohol in ein graues, sandiges Pulver, welches aus Alkohol, der etwas Chloroform enthielt, umkrystallisiert wurde. Man erhielt so sehr kleine, farblose Krystalle vom Schmp. 251°. Die Substanz war leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, Äther und Wasser.

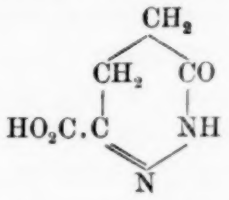
0,0935 g gaben 10,8 ccm N bei 15° und 766 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}ON_3S$ (311,2):		Gefunden:
N	13,50	13,63 %

II. Über N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure

(Nach Versuchen von **Ernst Philipp**[1])

Pyridazinon-3-carbonsäure,



Zur Darstellung des erforderlichen Oxal-bernsteinsäure-diäthylesters wurden zuerst nach der Vorschrift von

[1]) Ernst Philipp, Über N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure. Inaug.-Diss. Köln 1925. Druck von W. Gente, Hamburg.

W. Wislicenus[1]) 100 g Oxalsäure-diäthylester und 119 g Bernsteinsäure-diäthylester mit der 15 g Natrium entsprechenden Menge käuflichem alkoholfreiem Natriumäthylat angesetzt. Es trat keine Reaktion ein, wahrscheinlich weil das Natriumäthylat für jeden Versuch unmittelbar vorher dargestellt werden muß.

Später wurde darum an Stelle von Natriumäthylat gemäß der von W. Wislicenus[2]) für die Darstellung des Oxalessigesters angegebenen Vorschrift Natrium selbst auf das Gemisch der beiden Ester bei Gegenwart von absolutem Äther einwirken gelassen:

100 g Oxalsäure-diäthylester wurden in der vierfachen Menge absolutem, über Natrium getrocknetem Äther gelöst und 15 g Natrium als Draht eingepreßt. Hierzu wurden 119 g Bernsteinsäure-diäthylester in mehreren Portionen hinzugefügt. Das Natrium löste sich unter Wärmeentwicklung langsam auf zu einer weinroten Lösung. Die Lösung wurde mit reichlich Wasser versetzt, von der überstehenden Ätherschicht getrennt, und die in Wasser gelöste Natriumverbindung mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Oxalbernsteinsäureester schied sich als schweres, gelbes Öl ab und wurde von der Lösung getrennt. Diese wurde dann zur Gewinnung der letzten Reste des Esters ausgeäthert und der Äther im Vakuum verdunstet. Als Gesamtausbeute wurden 140 g Rohprodukt erhalten, die direkt auf Ketoglutarsäure verarbeitet wurden.

Zur Überführung in α-Ketoglutarsäure wurden 140 g Oxal-bernsteinsäure-diäthylester gemäß der Vorschrift von Gabriel[3]) mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure längere Zeit stehengelassen. Die klare Lösung wurde etwa 2 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung eintrat, dann auf dem Wasserbade völlig und mit wenig Wasser nochmals eingedampft. Es hinterblieben 55 g eines braunen Sirups, der nach einigen Tagen zu einer klebrigen, festen, hellbraunen Masse erstarrte. Letztere wurde ohne weitere Reinigung zu den folgenden Versuchen verwandt.

---

[1]) Ber. **22**, 885 (1889).
[2]) Ann. Chem. **246**, 315 (1888).
[3]) Ber. **42**, 654 (1909).

81 g rohe α-Ketoglutarsäure wurden nach den Angaben von Gabriel[1]) in 750 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 74 g Hydrazinsulfat in 1110 ccm normal-Natronlauge auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 750 ccm siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Brei von braunen Nadeln eines Natriumsalzes ab, der abgenutscht und getrocknet wurde. Ausbeute: 50 g.

Zur Darstellung der freien Pyridazinon-3-carbonsäure wurden 58 g Natriumsalz in 70 ccm kochender 10prozent. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten schieden sich dunkelbraune, wasserhaltige Krystalle ab, die abgenutscht und zur Entfernung des Krystallwassers im Trockenschrank auf 100° erhitzt wurden. Es wurden so 45 g eines hellbraunen Krystallmehls erhalten. Die Substanz ist, wie Gabriel angibt, leicht löslich in kochendem Wasser, aus dem sie wieder mit Krystallwasser anschießt. Sie schmilzt wasserfrei bei 198°. Beim Schütteln der angesäuerten wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd erfolgt keine Kondensation.

α-Ketoglutarsäure und Hydrazinhydrat

I. Einwirkung in wäßriger Lösung

14,6 g rohe α-Ketoglutarsäure (100 M.M.) wurden in 150 ccm Wasser gelöst und langsam mit 12,5 g Hydrazinhydrat (250 M.M.) versetzt. Es trat lebhafte Erwärmung ein. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein dickes, braunes Öl, das im Vakuumexsiccator zu einer klebrigen Masse erstarrte. Der entstandene Körper (Hydrazinsalz der Pyridazinon-3-carbonsäure?) wurde auf sein Verhalten gegen Salzsäure untersucht. Beim Lösen der Substanz in konzentrierter Salzsäure schied sich nur Hydrazinchlorid ab, so daß beim Verdünnen mit Wasser wieder gänzliche Lösung eintrat. Eine Abscheidung von freier Pyridazinon-3-carbonsäure konnte auf diesem Wege nicht erreicht werden.

II. Einwirkung in absolut alkoholischer Lösung

14,6 g α-Ketoglutarsäure (100 M.M.) wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 12,5 g

[1]) Ber. 42, 655 (1909).

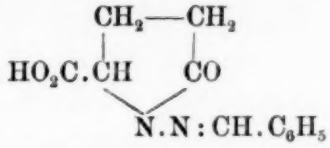
Hydrazinhydrat (250 M.M.) in 40 ccm absolutem Alkohol versetzt. Es trat lebhafte Erwärmung ein, gleichzeitig schied sich ein dunkler Sirup ab. Die Lösung wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, dann der Alkohol abgegossen und der Rückstand im Vakuumexsiccator getrocknet, wobei eine braune, klebrige Masse erhalten wurde. Ausbeute: 8 g. Die Substanz war leicht löslich in Wasser und fiel beim Versetzen der Lösung mit Alkohol wieder als schmieriges Öl aus.

6 g Substanz wurden in 6 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten und Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstabe schied sich ein dicker Brei ab. Es wurde mit Wasser verdünnt, um etwa abgeschiedenes Hydrazinchlorid in Lösung zu bringen, dann der Brei abgenutscht und im Trockenschrank getrocknet. Erhalten wurden 3 g eines gelben Pulvers. Die Substanz war in Alkohol und Wasser bedeutend leichter löslich als Pyridazinon-3-carbonsäure und ließ sich nicht umkrystallisieren. Da sie jedenfalls stark verunreinigt war und ihre Identität mit der von Gabriel dargestellten Substanz nicht erwiesen werden konnte, wurde sie direkt mit Natriumamalgam behandelt, um den bei der Reduktion entstehenden Körper mit dem Reduktionsprodukt reiner Pyridazinon-3-carbonsäure zu vergleichen.

3 g obigen gelben Pulvers wurden in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit 150 g 2,3 prozent. Natriumamalgam versetzt. Es trat Erwärmung ein, doch verlief die Reaktion ziemlich träge, der größte Teil des Amalgams wurde nicht angegriffen. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt, dann die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, filtriert und mit Salzsäure neutralisiert. Es trat keine Abscheidung ein, auch beim Stehenlassen nicht. Die Lösung wurde dann auf Kongopapier schwach angesäuert und mit Benzaldehyd bis zum bleibenden Geruch desselben geschüttelt, wobei eine weiße, flockige Substanz sich abschied. Letztere wurde abgenutscht, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,4 g. Die so erhaltene Benzalverbindung stimmte in allen Eigenschaften mit der später beschriebenen, durch Reduktion der Gabrielschen Pyridazinon-3-carbonsäure gewonnenen Benzalverbindung überein. Die

schlechte Ausbeute bei obiger Darstellung zeigt aber, daß die mit Hydrazinhydrat dargestellte Pyridazinon-3-carbonsäure, wie auch schon aus ihrem übrigen Verhalten hervorging, offenbar stark verunreinigt ist.

Benzal-N-amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure,



7,1 g Pyridazinon-3-carbonsäure (50 M.M.), nach Gabriel dargestellt, wurden in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit 300 g 2,3 prozent. Natriumamalgam (entsprechend 150 M.M. Wasserstoff) versetzt. Es trat Erwärmung und lebhafte Reaktion ein, die auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Die Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen, filtriert und mit Salzsäure auf Kongopapier neutralisiert, wobei keine Abscheidung eintrat, auch nicht beim längeren Stehenlassen der Lösung. Die Lösung wurde dann schwach angesäuert und mit Benzaldehyd bis zum bleibenden Geruch desselben geschüttelt. Hierbei schied sich Benzal-N-amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure als weißer, flockiger Niederschlag ab, der abgenutscht, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute: 10,5 g gleich 90% der Theorie.

Die Substanz ist in Wasser schwer löslich, beim Erhitzen damit entweicht Benzaldehyd. Hat man kurze Zeit aufgekocht, so fällt beim Erkalten nichts wieder aus. In Alkalien ist die Substanz leicht löslich und scheidet sich beim Ansäuern wieder ab. In Alkohol und Eisessig ist sie sehr leicht löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich. Zur Reinigung wurde der Körper aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällt. Schmp. 196°; vor dem Schmelzen tritt Dunkelfärbung ein.

0,1233 g gaben 12,8 ccm N bei 20° und 763 mm.

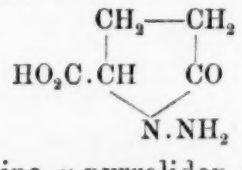
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3N_2$ (232,18):		Gefunden:
N	12,07	12,14 %

Spaltung der Benzalverbindung: 1,0096 g Benzalverbindung wurden in einem Destillationskolben mit Wasser aufgeschlämmt, dann ein lebhafter Wasserdampfstrom durch-

geleitet und der übergehende Benzaldehyd in vorgelegter Hydrazinsulfatlösung aufgefangen. Der gebildete gelbe Niederschlag von Benzaldazin wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Benzaldazin: Berechnet: 0,4526 g Gefunden: 0,4217 g.

N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure,



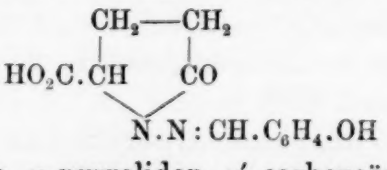
5 g Benzal-N-amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure wurden in Wasser aufgeschlämmt und so lange Wasserdampf hindurchgeblasen, bis kein Benzaldehyd mehr überging. Dabei löste sich die Benzalverbindung allmählich auf. Die Lösung wurde dann zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und schließlich im Vakuumexsiccator völlig zur Trockne gebracht. Es hinterblieben 2,8 g (90 % der Theorie) einer schwach gelblich gefärbten Substanz.

Der Körper ist in Wasser spielend löslich, die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus deutlich sauer. In Alkohol ist er schwerer löslich und fällt aus der warmen alkoholischen Lösung beim Abkühlen und Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstabe rein weiß wieder aus. In Äther und Benzol ist er unlöslich. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 158°.

0,1019 g gaben 0,1565 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.
0,1031 g „ 17,6 ccm N bei 23° und 753 mm.

Berechnet für $C_5H_8O_3N_2$ (144,11):		Gefunden:
C	41,66	41,90 %
H	5,59	5,78 „
N	19,44	19,50 „

o-Oxybenzal-N-amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure,



1,4 g N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (10 M.M) wurden in reichlich Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure

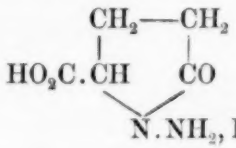
schwach angesäuert und mit Salicylaldehyd bis zum bleibenden Geruch desselben geschüttelt. Der entstandene weiße, flockige Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,2 g gleich 88 % der Theorie.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, dagegen unlöslich in Äther und Benzol. In kaltem Wasser ist er schwer löslich, beim Erwärmen tritt Salicylaldehydgeruch auf und die Substanz geht in Lösung. Zur Reinigung wurde die Substanz aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt. Schmp. 195°.

0,1233 g gaben 12,1 ccm N bei 21° und 764 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4N_4$ (248,18):		Gefunden:
N	11,29	11,45 %

Salzsaure N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure,



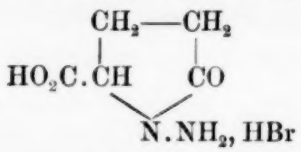
Eine Lösung von 1,4 g N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (10 M.M.) in wenig konzentrierter Salzsäure wurde im Vakuumexsiccator über Ätzkali bis zum völligen Verschwinden des Salzsäuregeruchs zur Trockne gebracht. Zurück blieben schwach gelbliche Krystalle des Hydrochlorids.

Das Salz ist in Wasser spielend löslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich; aus der warmen alkoholischen Lösung fällt beim Erkalten nichts wieder aus. In Äther und Benzol ist das Salz unlöslich. Die Substanz färbte sich bei etwa 210° braun, wurde gegen 240° schwarz und war bei 270° noch nicht geschmolzen.

0,0984 g gaben 13,2 ccm N bei 19° und 762 mm.
0,1163 g „ 0,0934 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_9O_3N_2Cl$ (180,58):		Gefunden:
N	15,52	15,72 %
Cl	19,64	19,87 „

Bromwasserstoffsaure N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure,



1,4 g N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (10 M.M.) wurden in 48 prozent. Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vakuumexsiccator über Ätzkali völlig eingedampft. Das bromwasserstoffsaure Salz hinterblieb als gelblich weißes Pulver.

Die Substanz ist in Wasser und Alkohol spielend löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 220° braun unter gleichzeitiger Zersetzung.

0,1126 g gaben 12,4 ccm N bei 24° und 758 mm.
0,2230 g „ 0,1855 g AgBr.

Berechnet für $C_5H_9O_3N_2Br$ (225,04):		Gefunden:
N	12,45	12,62 %
Br	35,51	35,40 „

Essigsäureanhydrid und N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure

1,4 g N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (10 M.M.) wurden mit 3,1 g Essigsäureanhydrid (30 M.M.) in einem Fraktionskolben eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das überschüssige Anhydrid und die gebildete Essigsäure wurden sodann im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende Sirup mehrmals mit Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vakuum hinterblieb ein klebriger Sirup, der weder durch mehrwöchiges Stehenlassen im Exsiccator, noch durch öfteres Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren zu bringen war. Die Substanz wurde dann in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Äther gefällt; der Niederschlag wurde abgenutscht, doch blieb auf dem Filter nur eine klebrige Masse zurück, die im Exsiccator nicht fest wurde.

Benzoylchlorid und N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure

0,7 g N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (5 M.M.) wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und tropfenweise Benzoyl-

chlorid unter Schütteln der Lösung hinzugegeben. Es trat keine Abscheidung eines Niederschlages ein. Aus der alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern nur Benzoesäure aus. Auch bei Anwendung von konzentrierter Natronlauge, verdünnter oder konzentrierter Kalilauge, sowie Pyridin konnte eine Benzoylverbindung nicht erhalten werden.

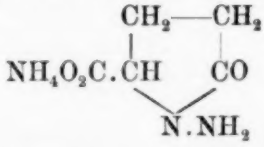
Aceton und N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure

0,7 g N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (5 M.M.) wurden in mit Calciumchlorid entwässertem Aceton gelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade längere Zeit zum Sieden erhitzt und dann im Exsiccator zur Trockne gebracht. Der Rückstand zeigte dieselben Eigenschaften wie N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure; auch der Schmelzpunkt war unverändert geblieben. Das Aceton hatte also nicht eingewirkt.

Kaliumcyanat und salzsaure N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure

0,9 g salzsaure N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (5 M.M.) wurden in wenig Wasser gelöst und unter Abkühlen mit 0,8 g Kaliumcyanat (10 M.M.) versetzt. Eine Abscheidung trat nicht ein, auch nicht nach längerem Stehenlassen und Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstabe. Die Lösung wurde sehr stark eingedampft und wiederum abgekühlt, ohne daß ein Niederschlag ausfiel. Nach völligem Verdunsten im Vakuum hinterblieb ein fester Rückstand, der mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde; die Hauptmenge blieb ungelöst, die alkoholische Lösung hinterließ beim Eindampfen nur eine ganz minimale Menge Substanz.

N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsaures Ammonium,



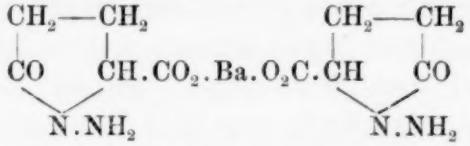
0,7 g N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (5 M.M.) wurden in wenig konzentriertem Ammoniakwasser gelöst und die Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure völlig eingedunstet. Es hinterblieb ein gelblichbrauner Sirup, der beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer festen Masse erstarrte.

Das Salz ist stark hygroskopisch. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt starker Geruch nach Ammoniak auf. Schmp. 107°.

0,0859 g gaben 19,2 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für $C_5H_{11}O_3N_3$ (161,14):		Gefunden:
N	26,08	25,59 %

N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsaures Barium,



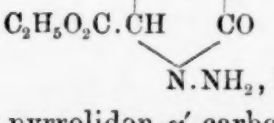
0,7 g N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (5 M.M.) wurden in kalt gesättigtem Barytwasser gelöst und die Lösung kurze Zeit aufgekocht. In die Lösung wurde zur Fällung des überschüssigen Baryts längere Zeit Kohlensäure eingeleitet und das abgeschiedene Bariumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade und zuletzt im Vakuumexsiccator völlig zur Trockne gebracht. Dabei hinterblieb ein farbloser, dicker Syrup, der aber beim Reiben mit einem Glasstabe sofort zu weißen Blättchen erstarrte. Die Ausbeute an Bariumsalz betrug 0,85 g oder 80 % der Theorie.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Substanz war bei 270° noch nicht geschmolzen und auch noch nicht dunkel geworden.

0,1205 g gaben 0,0653 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6N_4Ba$ (423,57):		Gefunden:
Ba	32,28	31,89 %

Salzsaurer N-Amino-α-pyrrolidon-α-carbonsäureäthylester,



1,4 g N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (10 M.M.) wurden bis zur Lösung mit absolut alkoholischer gesättigter Salzsäure übergossen, mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol verdünnt und die Flüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der überschüssige Alkohol wurde sodann im

Vakuum abdestilliert, und die letzten Reste von Alkohol und Salzsäure im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali entfernt. Es hinterblieb ein gelblicher, fester Rückstand. Ausbeute: 1,9 g gleich 95% der Theorie.

Die Substanz ist in Wasser spielend, in Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich. Zur Reinigung wurde der Körper in absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung mit absolutem Äther wieder gefällt; hierbei schied er sich anfangs leicht ölig aus.

Bei einer neuen Darstellung des salzsauren Esters wurde die alkoholische Salzsäure nur so weit im Exsiccator verdunstet, bis ein dicker Brei entstanden war. Letzterer wurde abgenutscht und mit absolutem Äther nachgewaschen. Der so erhaltene salzsaure Ester war rein weiß und schmolz bei 143°. Er gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1063 g gaben 12,5 ccm N bei 23° und 762 mm.
0,2138 g „ 0,1444 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{13}O_3N_2Cl$ (208,62):		Gefunden:
N	13,43	13,60%
Cl	16,98	16,71 „

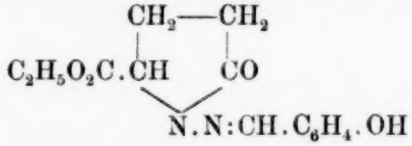
Kaliumcyanat und salzsaurer N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure-äthylester

1 g salzsaurer Äthylester (5 M.M.) wurden in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung mit einem Überschuß einer gesättigten Kaliumcyanatlösung versetzt. Es trat keine Abscheidung ein, auch nicht beim längeren Stehenlassen der Lösung und Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe. Auch nach dem Einengen der Lösung und darauffolgendem Abkühlen fiel kein Niederschlag aus.

Benzaldehyd und salzsaurer N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure-äthylester

0,5 g salzsaurer Äthylester (2,5 M.M.) wurden in reichlich Wasser gelöst und mit Benzaldehyd bis zum bleibenden Geruch desselben geschüttelt. Auch nach längerem Stehenlassen trat keine Fällung ein. Die Lösung wurde nunmehr mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert; auch hierbei schied sich kein schwer lösliches Kondensationsprodukt aus.

o-Oxybenzal-N-amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure-äthylester,



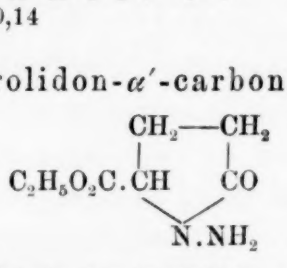
1 g salzsaurer Äthylester (5 M.M.) wurden in reichlich Wasser gelöst und bis zum bleibenden Geruch mit Salicylaldehyd geschüttelt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,2 g, entsprechend 87 % der Theorie.

Die Substanz ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Erhitzen damit tritt schwacher Salicylaldehydgeruch auf, und erst bei anhaltendem Kochen geht ein Teil der Substanz in Lösung. In Alkohol ist die Verbindung leicht, in Benzol ziemlich leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich. Von Natronlauge wird die Substanz leicht aufgenommen. Zur Reinigung wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 136°.

0,1109 g gaben 9,8 ccm N bei 23° und 764 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4N_2$ (276,22):		Gefunden:
N	10,14	10,24 %

N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure-äthylester,

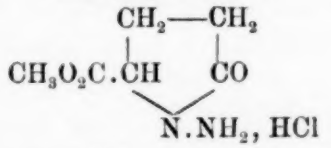


1 g salzsaurer Äthylester (5 M.M.) wurde in wenig Wasser gelöst und langsam mit gesättigter Pottaschelösung versetzt. Beim Umschütteln schieden sich allmählich Tropfen eines braunen Öls ab. Dieses wurde sofort mit Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum verdunstet. Als Rückstand verblieben 0,3 g (gleich 35 % der Theorie) eines braungelben, esterartig riechenden Öls.

Eine Probe des Öls wurde mit Wasser und wenig Salzsäure versetzt und die Lösung mit Salicylaldehyd geschüttelt. Der entstandene Niederschlag stimmte im Schmelzpunkt und in allen übrigen Eigenschaften völlig überein mit dem oben

beschriebenen o-Oxybenzal-N-amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure-äthylester.

Salzsaurer N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure-methylester,



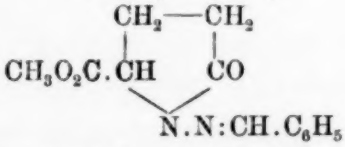
1,4 g N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (10 M.M.) wurden bis zur Lösung mit absolut methylalkoholischer gesättigter Salzsäure übergossen, das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzugefügt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der überschüssige Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert und der Rest von Alkohol und Salzsäure im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali entfernt. Dabei hinterblieb der salzsaure Methylester als fester, gelblicher Körper. Ausbeute: 1,8 g gleich 95% der Theorie.

Der Körper ist in Wasser spielend, in Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Zur Reinigung wurde der salzsaure Ester in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Äther ausgefällt; er schied sich hierbei anfänglich leicht ölig ab. Schmp. 159° unter Zersetzung.

0,1031 g gaben 13 ccm N bei 23° und 764 mm.
0,1348 g „ 0,1007 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{11}O_3N_2Cl$ (194,60):		Gefunden:
N	14,40	15,62 %
Cl	18,22	18,48 „

Benzal-N-amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure-methylester,



0,95 g salzsaurer Methylester (5 M.M.) wurden in reichlich Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Der so entstandene weiße, flockige Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1 g gleich 83% der Theorie.

In Alkohol ist die Verbindung leicht, in Benzol ziemlich

schwer löslich, in Äther sowie auch in Natronlauge unlöslich. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 134°.

0,1208 g gaben 12 ccm N bei 23° und 764 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_8N_2$ (246,20):		Gefunden:
N	11,38	11,52 %

Silbernitrit und N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure

1,4 g N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (10 M.M.) wurden in wenig Wasser gelöst und unter Eiskühlung langsam eine kalt gesättigte wäßrige Lösung von 1,54 g Silbernitrit (10 M.M.) hinzugefügt. Außer einer leichten Trübung war keinerlei Reaktion (Gasentwicklung) wahrzunehmen. Die Lösung wurde einige Stunden stehen gelassen und hierauf zum Sieden erhitzt. Schon beim Anwärmen begann lebhafte Gasentwicklung. Die Lösung wurde nunmehr auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, abgekühlt, der entstandene Niederschlag abgenutscht und getrocknet: Substanz I. Das Filtrat wurde gänzlich zur Trockne gebracht: Substanz II.

Substanz I war von dunkelgrauer Farbe und löste sich in Wasser, auch in heißem, fast gar nicht. Beim Erhitzen der Substanz auf einem Spatel trat lebhafte Verpuffung ein. Im Schmelzröhrchen zersetzte sich die Substanz bei etwa 198° unter Verpuffung.

Substanz II war ebenfalls von dunkelgrauer Farbe und in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leichter löslich. Beim Erhitzen auf einem Spatel trat fast keine Verpuffung ein. Im Schmelzröhrchen war die Substanz bei 270° noch nicht geschmolzen oder zersetzt.

Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure

1,5 g N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure wurden in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung längere Zeit Stickstofftrioxyd eingeleitet, das aus konzentrierter Salpetersäure und Arsenik entwickelt wurde. Es setzte eine lebhafte Gasentwicklung ein. Die Lösung wurde einige Stunden stehen gelassen, dann kurze Zeit aufgekocht und auf dem Wasserbade, zuletzt im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali (zur Entfernung der gebildeten

Salpetersäure) vollständig zur Trockne gebracht. Als Rückstand hinterblieb ein dicker Sirup (1,2 g), der weder durch Reiben mit einem Glasstabe noch durch Behandeln mit absolutem Äther fest wurde.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Die angesäuerte wäßrige Lösung gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt.

Der Sirup wurde in wenig konzentriertem Ammoniakwasser gelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine klebrige Masse, die an der Luft schnell zerfloß. Die Substanz ist spielend löslich in Wasser; beim Erhitzen der Lösung mit Natronlauge tritt intensiver Ammoniakgeruch auf.

Das beim Eindampfen des Sirups mit Ammoniakwasser erhaltene Ammoniumsalz wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Silbernitrat versetzt. Es fiel ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Das Silbersalz zersetzte sich, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei etwa 185° heftig ohne zu schmelzen.

Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsauren N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure-äthylester

1 g salzsaurer Äthylester (5 M.M.) wurde in wenig Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,52 g Natriumnitrit (7,5 M.M.) tropfenweise versetzt. Die Lösung trübte sich allmählich und wurde mehrere Tage stehen gelassen. Eine Ölabscheidung trat nicht ein. Die Lösung wurde dann ausgeäthert, der Ätherauszug mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdunstet. Es hinterblieben nur Spuren eines Öls.

Bei einem zweiten Versuch wurden 3 g salzsaurer Ester (15 M.M.) in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1,6 g Natriumnitrit (22,5 M.M.) tropfenweise versetzt. Die Lösung trübte sich, und allmählich trat Ölabscheidung ein. Ein über die Lösung beim Zutropfen des Natriumnitrits gehaltener glimmender Span entflammte lebhaft (Stickoxydulentwicklung). Die Lösung wurde nach längerem Stehenlassen ausgeäthert, der Ätherauszug mit Na-

triumsulfat getrocknet und der Äther verdunstet. Es hinterblieb ein gelbliches, esterartig riechendes Öl. Ausbeute: 1,2 g.

Die wäßrige Lösung des Öls gab auch nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure beim Schütteln mit Salicylaldehyd kein Kondensationsprodukt.

Bei der Stickstoffbestimmung zweier Proben verschiedener Darstellung lieferte das Öl folgende Zahlen:

0,0518 g gaben 8,1 ccm N bei 23° und 764 mm.
0,2091 g „ 33,4 ccm N bei 24° und 756 mm.
Gefunden: N 18,13; 18,26 %

Diese Werte passen gar nicht auf den erwarteten Pyroglutaminsäureäthylester, indem dieser nur 8,92 % Stickstoff enthält. Der Stickstoffgehalt liegt merkwürdigerweise sogar höher als bei dem freien N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäureäthylester, für den sich 16,28 % Stickstoff berechnen.

Eine kleine Menge obigen Öls wurde in absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung unter Kühlung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Eine Abscheidung trat nicht ein.

Eine weitere Probe wurde in absolutem Äther gelöst und wiederum unter Kühlung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es schied sich eine weiße, flockige Substanz ab, die abgenutscht und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Schon nach kurzer Zeit war die Substanz im Exsiccator in eine klebrige, zerfließliche Masse übergegangen.

Ein wenig von obigem Öl wurde sodann in absolutem Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat versetzt. Es trat eine milchige Fällung ein. Die Lösung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen schied sich ein dicker, nicht abfiltrierbarer Sirup ab.

Es wurde nun versucht, das Öl zu verseifen. Eine Probe wurde in reichlich heißem Wasser gelöst und die Lösung mehrere Stunden am Rückflußkühler zum kräftigen Kochen erhitzt, dann auf dem Wasserbade und zum Schluß im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht. Als Rückstand verblieb ein gelbliches, dickes Öl.

Eine kleine Menge des Öls wurde endlich in der Kälte mit 20prozent. Natronlauge geschüttelt, wobei Erwärmung und Gasentwicklung eintrat. Die erhaltene Lösung wurde schwach angesäuert. Hierbei trat keine Abscheidung ein.

Über synthetische Bitterstoffe aus der Gruppe der Saccharin-aryl-sulfonylimide

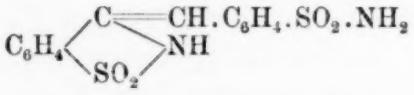
Von

August Klages

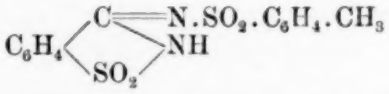
[Experimentell bearbeitet von **Ernst Sturm** und **Joachim Weniger**]

(Eingegangen am 7. Mai 1927)

Im Jahre 1912 habe ich in einer kleinen Monographie über künstliche Süßstoffe[1]) einen Bitterstoff beschrieben, der aus den bei der Fabrikation von Saccharinnatrium anfallenden Endlaugen abgeschieden wird. Der Bitterstoff hatte folgende Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_4S_2$. Auf Grund seiner leichten Spaltbarkeit in Orthotoluolsulfamid und o-Sulfaminobenzoesäure bezeichnete ich die Formel:



als wahrscheinlich, änderte sie aber später in die Formel:



um, welche den Reaktionsverhältnissen besser Rechnung trug.[2])

In der nachfolgenden Zeit sind dann die Bildungs- und Zersetzungsreaktionen der Substanz genauer untersucht worden. Nähere Angaben darüber habe ich gelegentlich eines Vortrages in Kiel[3]) gemacht. Kurz nach dieser Publikation erschien eine Arbeit von W. Herzog, die sich ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigte und im besonderen auch einige Salze des Bitterstoffes beschrieb.[4])

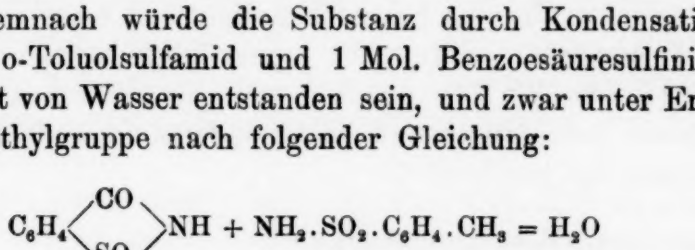
---

[1]) Herzog, Chem. Technologie 1912.
[2]) Muspratt, Ergänzungsbd. IV, 2, S. 1448.
[3]) Z. f. angew. Chem. **39**, 671 (1926).
[4]) Z. f. angew. Chem. **39**, 728 (1926).

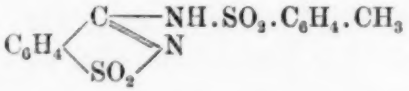
Es besteht somit die interessante Tatsache, daß bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat unter bestimmten Bedingungen statt einer süßen, oder gleichzeitig mit derselben, eine stark bitter schmeckende Substanz entsteht. Der bittere Geschmack dieser Substanz ist sehr erheblich, so daß, wenn man den Süßgeschmack des Benzoesäuresulfinids als Gegensatz annimmt, man sagen kann, daß der Bitterstoff ungefähr ebenso bitter wie das Benzoesäuresulfinid süß ist. Wenn die untere Reizschwelle für das Benzoesäuresulfinid, also der Punkt, bei dem der Süßgeschmack eben noch erkennbar ist, 1 : 50000 beträgt, so stellt sich die untere Reizschwelle für den Bitterstoff ebenfalls auf nahezu 1 : 50000 ein. Die in Wasser leicht löslichen Alkalisalze des Bitterstoffes weisen ebenfalls diese intensive Geschmackswirkung auf, dagegen sind die Alkyläther geschmacklos.

Der Bitterstoff, welcher seiner Konstitution nach zweckmäßig als Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 bezeichnet werden kann, krystallisiert aus Wasser, aus Eisessig oder Aceton in gut ausgebildeten Nadeln. Er schmilzt bei 255°, ist in Wasser schwer löslich, und zersetzt die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien unter Bildung leichtlöslicher Salze. Mit Salzsäure läßt er sich ohne Veränderung kochen und aus seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser unverändert abscheiden. Das Molekulargewicht in Nitrobenzol wurde zu 333,2 gefunden, berechnet: 336,2. Der Bitterstoff läßt sich durch Behandeln seines Silbersalzes mit Jodalkylen, leicht alkylieren. Bei der Oxydation liefert er eine ausgesprochen zweibasische Carbonsäure der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_6S_2$. Durch Kochen mit Ätzalkalien zerfällt er nahezu quantitativ in 1 Mol. o-Toluolsulfamid und 1 Mol. Benzoesäuresulfinid bzw. o-Sulfaminbenzoesäure.

Demnach würde die Substanz durch Kondensation von 1 Mol. o-Toluolsulfamid und 1 Mol. Benzoesäuresulfinid unter Austritt von Wasser entstanden sein, und zwar unter Erhaltung der Methylgruppe nach folgender Gleichung:

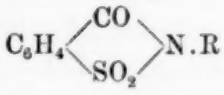


Trotz vieler Versuche gelang es aber nicht, den Bitterstoff aus diesen Substanzen durch Kondensation zu erhalten. Man muß daher wohl annehmen, daß bei der Oxydation des o-Toluolsulfamids unter Umständen Zwischenprodukte vom Typus des Sulfaminobenzaldehyds entstehen, welche sich mit den im Überschuß vorhandenen Toluolsulfamid kondensieren, etwa analog den Reaktionen, die zwischen Formaldehyd und aromatischen Sulfamiden beobachtet sind. Ob dem Kondensationsprodukt die obige Formel oder die eines Pseudoderivates II



(II)

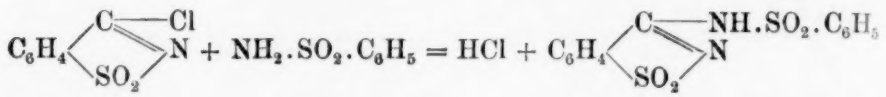
zukommt, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Für die Formel I würde allerdings die bereits erwähnte Geschmacklosigkeit der Alkyläther sprechen, wie man sie bei Saccharinderivaten vom Typus



beobachtet hat. Auch die Löslichkeit des Bitterstoffes in kohlensauren Alkalien bietet für die Beurteilung der Formeln I und II keine Anhaltspunkte, denn arylierte Sulfamide $Ar.SO_2.NH.CO.CH_3$, die eine stark negative, z. B. die Acetylgruppe enthalten, zersetzen Carbonate.

Es sind sehr zahlreiche Versuche angestellt worden, durch direkte Kondensation der beiden Komponenten den Bitterstoff zu erhalten. Von einer Aufzählung dieser Versuche, die sämtlich negativ verlaufen sind, kann daher abgesehen werden. Schließlich wurde in der Einwirkung von Pseudosaccharinchlorid auf arylierte Sulfamide ein Mittel gefunden, um ganz allgemein solche stark bitter schmeckende Substanzen zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wird entweder Pseudosaccharinchlorid mit den trockenen Natriumsalzen der Sulfamide bei mäßiger Temperatur verschmolzen, oder aber es wird Pseudosaccharinchlorid mit den freien Sulfamiden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung behandelt. Es tritt im letzteren Falle starke Salzsäureentwicklung auf und die Reaktion verläuft im wesentlichen so, wie dies

bei den Friedel-Craftsschen Reaktionen bekannt ist. Merkwürdigerweise versagten bei diesen Reaktionen die Sulfamine der Fettreihe, so daß es nicht gelang, entsprechende Derivate zu erhalten. Die Reaktionen verlaufen nach der Gleichung:



und gestatten eine Anzahl von Bitterstoffen synthetisch zu erzeugen. Die Bitterstoffe lassen sich dann leicht auf Grund ihrer Löslichkeit in kohlensauren Alkalien von den Sulfamiden trennen. Die Ausbeuten betragen ungefähr 60% der angewandten Sulfamide. Die Bitterstoffe sind sämtlich in Wasser wenig lösliche, hochschmelzende Substanzen, die sich durch starke Geschmackswirkung auszeichnen.

Vergleicht man die Geschmackswirkung dieser Stoffe mit der Verdünnungsgrenze anderer Verbindungen, wie z. B. von Ramm[1]) aufgestellt sind, so kann man sagen, daß die Bitterstoffe etwa doppelt so bitter wie Chinin oder fünfmal so bitter wie das Atropin, oder wie das Amarin sind. Man kann den Bitterkeitsgrad nach den von Pauli[2]) für die Ermittlung von Reizempfindungen angewandten Methoden (Grenzverfahren oder Konstanzverfahren) bestimmen. Bei der Durchprüfung dieses Gebietes hat sich gezeigt, daß manche als Bitterstoff beschriebenen Substanzen diesen Namen nicht verdienen. Es würde wünschenswert sein, wenn eine Sichtung der ungemein zahlreichen, als bitterschmeckend oder als Bitterstoffe bezeichneten Substanzen vorgenommen würde. Man würde auf diese Weise zu einer Einschränkung eines großen und vielgestaltigen Gebietes kommen und es würde sich dann zeigen, daß eine ganze Anzahl von Stoffen, die jetzt unter dem Namen Bitterstoffe in der Literatur geführt werden, ausscheiden können.

Die nachfolgende kleine Tabelle ergibt eine kurze Übersicht über die erhaltenen Zahlen. Es ist hierbei den von Pauli vorgeschlagenen Versuchsbedingungen bezüglich der

---

[1]) Hefter, Handb. der Pharmak. Bd. II, S. 1563.

[2]) Pauli, Physiol. Praktikum, Jena 1923; Bioch. Zeitschr., Bd. 125, S. 97.

Menge des erregenden Stoffes, der gleichen Größe des erregten Schleimhautbezirkes, der Zeitdauer der Temperatur und den Erregbarkeitszuständen der Versuchspersonen möglichst Rechnung getragen worden. Zu den Versuchen wurden jeweils sechs Personen herangezogen.

Untere Verdünnungsgrenze nach Ramm	Untere Reizschwelle Grenzverfahren nach Pauli
Strychnin . . . . . 1 : 130000	1 : 120000
Columbin . . . . . 1 : 60000	1 : 60000
Picrotoxin . . . . . 1 : 50000	1 : 50000
Chininchlorhydrat . . . . . 1 : 30000	1 : 30000
Atropinsulfat . . . . . 1 : 10000	1 : 10000
Amarinchlorhydrat	1 : 10000
Coffein	1 : 500
Antipyrin	1 : 100
Saccharin-o-tolylsulfonylimidnatrium . . .	1 : 60000
Saccharin-phenylsulfonylimidnatrium . . .	1 : 55000
Saccharin-p-tolylsulfonylimidnatrium . . .	1 : 45000

I. Isolierung des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3, kurz „Bitterstoff" genannt, aus den bei der Herstellung von Saccharin anfallenden Endlaugen

Aus den bei der Fabrikation von Krystallsaccharin anfallenden Endlaugen wurde das sogenannte Endlaugensaccharin durch vorsichtige Fällung mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Die von diesem Endlaugensaccharin abfiltrierte Lauge gab auf Zusatz eines starken Überschusses verdünnter Schwefelsäure flockige, zum Teil klebrige Niederschläge, die sich durch Einrühren von Kochsalz nicht vervollständigen ließen. Die Niederschläge bestehen aus einem Gemisch von o-Toluolsulfamid, Saccharin und Bitterstoff.

Der Niederschlag wird mit Sodalösung behandelt und von unverändertem o-Toluolsulfamid abfiltriert. Das Filtrat, welches vorwiegend nur Saccharin und Bitterstoff enthält, wird mit verdünnter Säure gefällt. 3 Kilo des Niederschlages werden 10 Stunden mit 8 Liter 20 prozent. Salzsäure unter

Rückfluß gekocht, wobei das Saccharin als o-sulfobenzoesaures Ammonium in Lösung geht. Der Bitterstoff, welcher durch Salzsäure nicht angegriffen wird und unverändert zurückbleibt, wird durch Abnutschen von der Lösung getrennt und durch Umlösen in Soda gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 300 g. Der Schmelzpunkt des aus Aceton oder Alkohol umkrystallisierten Produktes liegt bei 255°.

II. Darstellung von Bitterstoff durch gemäßigte Oxydation von o-Toluolsulfamid

Man löst 350 g o-Toluolsulfamid in 7 Liter Wasser unter Zusatz von 235 g Natronlauge 40° Bé, oxydiert unter gutem Rühren und unter Kühlung bei einer Temperatur von 20° C, indem man 275 g gepulvertes Kaliumpermanganat allmählich in die Lösung einträgt. Bis zur vollkommenen Entfärbung des Permanganates läuft der Versuch etwa 36 Stunden. Nachdem der ausgeschiedene Braunstein durch Abnutschen entfernt ist, wird die klare Flüssigkeit partiell mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt.

Fällung I. Man versetzt mit 30prozent. Schwefelsäure, bis schwachsaure Reaktion gegen Lackmus eintritt, und nutscht nach dreistündigem Stehen das abgeschiedene unveränderte o-Toluolsulfamid ab (182 g).

Fällung II. Man fällt bis zu stark kongosaurer Reaktion, und zwar so lange, bis eine abfiltrierte Probe bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure unter dem Mikroskop keine Bildung von Saccharinkrystallen mehr anzeigt. Das abgeschiedene Saccharin zeigt einen Sulfinidgehalt von 98%.

Fällung III. Das Filtrat wird mit einem großen Überschuß von Schwefelsäure versetzt und unter Rühren mit Kochsalz ausgesalzen. Der Niederschlag, welcher vorwiegend Bitterstoff enthält, wird zur Entfernung des Saccharins mit 20proz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, bis der Süßgeschmack entfernt ist. Nach dem Erkalten der Lösung wird der Bitterstoff (13 g) abgenutscht und mit Wasser gründlich gewaschen.

Die Ausbeute, welche etwa 3% des angewandten o-Toluolsulfamids betrug, ließ sich durch Ändern der Arbeitsbedingungen nicht erhöhen.

III. Synthese des Bitterstoffes aus Pseudosaccharinchlorid

Das Pseudosaccharinchlorid wurde nach den Angaben von Jeserum und Fritsche[1]) hergestellt, das o-Toluolsulfamidnatrium durch Lösen des Sulfamids in Natronlauge und Eindampfen in Vakuum bis zur Trockne.

I. 8 g Pseudosaccharinchlorid und 8 g fein gepulvertes o-Toluolsulfamidnatrium werden unter Rühren bei 160° vorsichtig verschmolzen. Nach 5 Stunden wird die erkaltete Schmelze zerrieben und mit Wasser und Sodalösung behandelt. Der filtrierte Sodaauszug wird mit verdünnter Säure gefällt und der Niederschlag, um etwa vorhandenes Saccharin zu zerstören, mit 20% Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht. Es wurden 5 g reines Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 erhalten.

II. 10 g Pseudosaccharinchlorid werden mit 15 g fein zerriebenem, trockenem o-Toluolsulfamid und 150 g Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von 15 g fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht. Der Schwefelkohlenstoff wird dann abdestilliert und der ölige Rückstand mit Wasser und Sodalösung behandelt. Das unveränderte Toluolsulfamid wird abfiltriert und aus der Sodalösung der entstandene Bitterstoff gefällt. Der Bitterstoff wird, wie oben ausgeführt, durch Kochen mit 20% Salzsäure gereinigt. Schmp. 255°, Ausbeute 10—12 g.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte erwiesen sich identisch mit dem aus der Saccharinendlauge isolierten Bitterstoff.

Das Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 krystallisiert aus heißem Wasser, in dem es schwer löslich ist, in gut ausgebildeten Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton einen Schmp. von 255° zeigen.

3,245 mg gaben 5,955 mg CO_2 und 1,044 mg H_2O.
3,040 mg „ 0,225 ccm N bei 22° und 740 mm.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
C	49,97	50,06 %
H	3,59	3,6 „
N	8,33	8,11 „

[1]) Ber. 26, 2294 (1893); 29, 2295 (1896).

Mol.-Gewichtsbestimmung in Nitrobenzol.

I. 0,2361 g gaben in 25,37 g Nitrobenzol 0,141°.
II. 0,4542 g „ in 25,37 g „ 0,266°.

Ber. 336,3; Gef. I. 333,2; II. 339,9

Salze des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3

Natriumsalz: $C_{14}H_{11}O_4N_2S_2.Na + {}^1/_2$ Mol H_2O. Rhombische, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

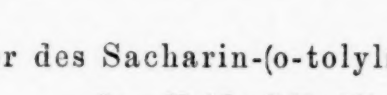
Kaliumsalz: $C_{14}H_{11}O_4N_2S_2.K + 2$ Mol H_2O. Derbe rhombische Säulen, in Wasser leicht löslich.

Calciumsalz: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)_2Ca + 6H_2O$. Rhombische Krystallnadeln, zu schönen Drusen verwachsen.

Kupfersalz: $(C_{14}H_{11}O_4N_2S_2)_2Cu + {}^1/_2H_2O$. Grüne, in kaltem Wasser schwerlösliche rhombische Säulen oder Blättchen.

Silbersalz: $C_{14}H_{11}O_4N_2S_2.Ag$. Käsiger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, feine Krystallnadeln aus heißem Wasser.

Der Methyläther des Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3,



wird durch Kochen des trocknen Silbersalzes mit Jodmethyl erhalten. Feine, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 128°.

3,641 mg gaben 6,76 mg CO_2 und 1,31 mg H_2O.
3,549 mg „ 0,247 ccm N bei 19° und 738 mm.

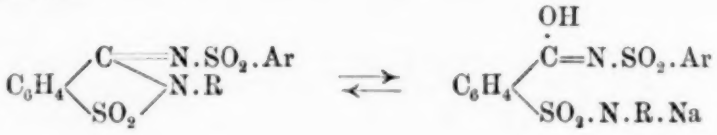
Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
C	51,41	50,65 %
H	4,02	0,264 „
N	7,99	7,63 „

Der Äthyläther wird analog aus dem Silbersalz und Jodäthyl erhalten. Farblose, glänzende, in Alkohol und Äther leicht lösliche Blättchen, Schmp. 155°.

3,850 mg gaben 7,42 mg CO_2 und 1,56 mg H_2O.
3,775 mg „ 0,25 ccm N bei 15° und 737 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
C	52,72	52,58 %
H	4,43	4,53 „
N	7,69	7,48 „

Die Alkyläther sind, wie bereits erwähnt, geschmacklos. Sie sind in Soda unlöslich, zeigen aber die bemerkenswerte Eigenschaft, in verdünnter kalter Natronlauge leicht löslich zu sein. Aus dieser Lösung werden sie durch Säuren unverändert gefällt. — Dieser Befund ist auffällig, da kein verfügbares saures Wasserstoffatom vorhanden ist; vielleicht wirkt das Alkali unter Bildung von Salzen im Sinne der nachstehenden Formel aufspaltend, während verdünnte Säuren wiederum Ringschluß herbeiführen:



Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-benzyläther

10 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-natrium, die bei 150° scharf getrocknet sind, werden mit einem starken Überschuß von Benzylchlorid 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abblasen des unveränderten Benzylchlorides mit Wasserdampf wird der zurückbleibende harte Kuchen mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ausgekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich der Benzyläther in farblosen, monoklinen Tafeln vom Schmp. 165° aus.

3,362 mg gaben 7,300 mg CO_2 und 0,129 mg H_2O.
2,850 mg „ 0,167 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_4H_2S_2$:		Gefunden:
C	59,13	59,23 %
H	4,26	4,29 „
N	6,57	6,46 „

Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-ameisenphenylester

Molekulare Mengen von Saccharin-o-tolylsulfonylnatrium und Chlorameisensäurephenylester werden im Rundkolben am Rückflußkühler 3—4 Stunden gekocht. Das ölige Rohprodukt wird mit Wasser gründlich gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Der Ester bildet feine, weiße Nadeln, die leicht zu Krystallkonglomeraten verwachsen. Schmp. 225°.

3,495 mg gaben 7,072 mg CO_2 und 1,10 mg H_2O.
4,014 mg „ 0,225 ccm N bei 14° und 730 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2S_2$:		Gefunden:
C	55,23	55,19 %
H	3,54	3,5 „
N	6,14	6,3 „

Saccharin-(p-tolylsulfonylimid)-3

Dieser Bitterstoff läßt sich genau wie das Orthoderivat aus Pseudosaccharinchlorid und p-Toluolsulfamid erhalten. Er bildet in Wasser schwer lösliche rhombische Blättchen von stark bitterem Geschmack, Schmp. 265°.

3,664 g gaben 0,283 ccm N bei 21° und 740 mm.

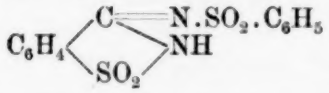
Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
N	8,33	8,48 %

Der Benzyläther wurde in der bereits beim Orthoderivat beschriebenen Weise gewonnen. Derbe, in heißem Alkohol leicht lösliche Nadeln, Schmp. 151°.

3,926 mg gaben 8,49 mg CO_2 und 1,48 mg H_2O.
3,056 mg „ 0,183 ccm N bei 15° und 728 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
C	59,13	58,98 %
H	4,25	4,21 „
N	6,57	6,68 „

Saccharin-(phenylsulfonylimid)-3,



Die Synthese gelingt am besten aus Pseudosaccharinchlorid und Benzolsulfamid in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Der Bitterstoff ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, Schmp. 213°.

3,249 mg gaben 0,255 ccm N bei 17° und 730 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
N	8,69	8,70 %

Der Benzylester schmilzt bei 112°. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln.

3,183 mg gaben 0,10 ccm N bei 11° und 730 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N_2S_2$:		Gefunden:
N	6,97	6,8 %

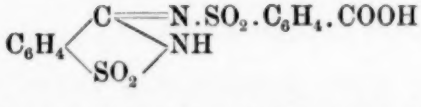
Die aus Saccharin auf synthetischem Wege gewonnenen Bitterstoffe scheinen nach der pharmakologischen Auswertung, die von Prof. Dr. Heubner, Göttingen, vorgenommen wurde, völlig unschädlich zu sein. Prof. Heubner, welcher das Saccharin-o-tolylsulfonylimid-natrium untersuchte, schreibt darüber folgendes:

„1 mg Substanz pro Körpergramm Maus subcutan werden vertragen. Die tödliche Grenze ist nicht sehr scharf zu ermitteln, weil sich die Tiere individuell ziemlich wechselnd verhalten.

Dagegen vertragen Kaninchen eine Dosis von 70 mg pro Körperkilogramm Tier intravenös ohne jede Änderung im Befinden des Tieres. Desgleichen 1,6 g Bitterstoff pro Kilogramm Tier innerlich ebenfalls ohne jede abnorme Erscheinung."

Auch beim Menschen können, wie einige Versuche ergaben, Mengen von 3 g und mehr ohne irgendeine besondere Erscheinung gegeben werden.

Saccharin-o-phenylsulfonylimid-carbonsäure,



80 g Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 werden in verdünnter Soda gelöst und allmählich 96 g Kaliumpermanganat unter Rühren eingetragen. Oxydationstemperatur 40—50°. Nach etwa 15 bis 20 Stunden wird vom Manganschlamm abgesaugt und aus dem klaren Filtrat die Carbonsäure mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Zur Entfernung des unveränderten Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3 löst man die Carbonsäure in Soda und fällt fraktioniert.

Die Reindarstellung geschieht durch nochmalige Fällung und Umkrystallisation aus Wasser bzw. aus Alkohol. Die Carbonsäure bildet feine weiße Nadeln, die gern zu Drusen verwachsen, sie schmilzt ohne festen Schmelzpunkt von 190 bis 230°, sie schmeckt gerbsäureähnlich, schwach bitter.

0,25 g verbrauchten 2,75 ccm n/2-Natronlauga, ber. 2,73 ccm.
3,622 mg gaben 6,085 mg CO_2 und 0,894 mg H_2O.
3,736 mg „ 0,257 ccm N bei 16° und 728 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6N_2S_2$:		Gefunden:
C	45,87	45,82 %
H	2,75	2,76 „
N	7,65	7,67 „

Das Dinatriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser. Es wird durch Eindampfen der mit Soda genau neutralischen Lösung erhalten. Das bei 110° getrocknete Salz ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_{14}H_8O_6N_2S_2Na_2$:		Gefunden:
Na	11,2	11,0 %

Das Silbersalz erhält man durch Fällen des neutralen Natronsalzes mit Silbernitrat als käsigen Niederschlag, der aus heißem Wasser in farblosen, lichtempfindlichen Nadeln krystallisiert.

4,172 mg gaben 4,43 mg CO_2 und 0,522 mg H_2O.
3,160 mg „ 0,140 ccm N bei 17° und 728 mm.

Berechnet für $C_{14}H_8O_2N_2S_2Ag_2$:		Gefunden:
C	28,98	28,97 %
H	1,39	1,4 „
N	4,83	4,8 „
Ag	37,2	37,1 „

Benzyläther der Carbonsäure.

5 g des bei 130° getrockneten Dinatriumsalzes wurden 12 Stunden unter Rückfluß mit einem Überschuß von Benzylchlorid gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf abgeblasen und der ölige, bald erstarrende Rückstand aus heißem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Der Benzyläther bildet farblose, bei 115° schmelzende Prismen, die in Äther, Aceton, Benzol leicht löslich sind.

3,385 mg gaben 7,63 mg CO_2 und 1,25 mg H_2O.
2,588 mg „ 0,122 ccm N bei 18° und 730 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{22}O_6N_2S_2$:		Gefunden:
C	61,5	61,49 %
H	4,06	4,13 „
N	5,13	5,2 „

Magdeburg-Südost, Mai 1927.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

186. Über Thioacetaldehyd

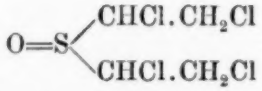
Von

Ernst Müller

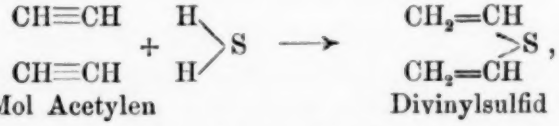
(Nach Versuchen von **G. Schiller**)

(Eingegangen am 14. Mai 1927)

Bei der technischen Reinigung des Rohacetylens von beigemengtem Schwefelwasserstoff und anderen Produkten mittels verdünnten Chlorwassers bildet sich, wie E. Müller und H. Metzger[1]) zeigten, ein chloriertes Sulfoxyd von der Zusammensetzung



Dieses Tetrachlordiäthylsulfoxyd war ohne Zweifel aus Acetylen und Schwefelwasserstoff bei der Einwirkung von Chlorwasser bei gewöhnlicher Temperatur entstanden. Es lag nahe, zunächst Addition von Schwefelwasserstoff an Acetylen anzunehmen, unter Bildung von Divinylsulfid, entsprechend der Gleichung:



2 Mol Acetylen — Divinylsulfid

welch letzteres bei gleichzeitiger Oxydation unter dem Einfluß des Chlorwassers in Tetrachlordiäthylsulfoxyd übergehen konnte.

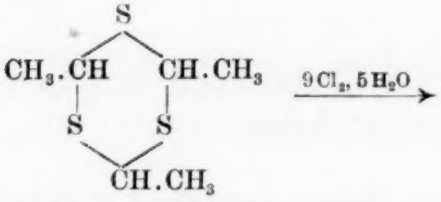
Eine zweite Möglichkeit für die Entstehung des Tetrachlordiäthylsulfoxyds geht aus vom Trithioacetaldehyd, der selbst aus Acetylen über Acetaldehyd mittels Schwefelwasserstoff sich gebildet haben konnte:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **114**, 123 (1926).

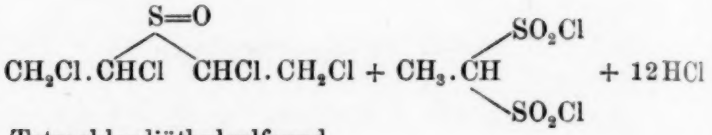
$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} CH_3.CHO \xrightarrow{H_2S} CH_3CHS \longrightarrow (CH_3CHS)_3$$

Acetylen — Trithioacetaldehyd



$CH_3.CH \quad CH.CH_3 \xrightarrow{9Cl_2,\ 5H_2O}$

Trithioacetaldehyd



$CH_2Cl.CHCl \quad CHCl.CH_2Cl + CH_3.CH \quad + 12HCl$

Tetrachlordiäthylsulfoxyd

Versuche zur Vereinigung von Acetylen und Schwefelwasserstoff sind schon von verschiedenen Forschern unternommen worden.

Nach R. Meyer und H. Wesche[1]) reagieren beide Gase erst bei 640—660° unter Bildung eines teerartigen Produktes, welches Thiophen und seine Homologen enthält. Tschitschibabin[2]) konnte unter Anwendung von Aluminiumoxyd als Katalysator dieselben Reaktionsprodukte schon bei 425—450° erhalten.

Bei Verwendung geeigneter Katalysatoren gelingt die Reaktion auch bei gewöhnlicher Temperatur. Leitet man Acetylen und Schwefelwasserstoff gut getrocknet über frisch bereitetes Aluminiumchlorid, so entsteht ein schwefelhaltiges Öl, das mit Wasserdampf übergetrieben werden kann. Dieselbe Reaktion erfolgt auch, wenn dem Aluminiumchlorid sorgfältig gereinigter Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für die Gase zugesetzt wird. Die Ausbeuten waren jedoch so gering, daß die Reaktionsprodukte nicht näher untersucht werden konnten.

In saurer Lösung unter Benutzung von Quecksilbersalzen als Katalysatoren wirkten Schwefelwasserstoff und Acetylen energisch aufeinander ein.

---

[1]) Ber. **50**, 422—427 (1917).

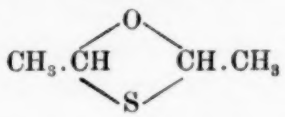
[2]) Chem. Zentralbl. **1916**, I, 920; **1924**, II, 2135.

Leitete man beide Gase bei 30—40° in 50 proz. Schwefelsäure, der etwas Quecksilbersulfat zugesetzt war, ein, so entstand bald im Raume über der Flüssigkeit eine in weißen Nadeln krystallisierende, schwefelhaltige organische Substanz, die durch Wasserdampfdestillation rein erhalten wurde. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag zwischen 78—80°. Einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol änderte ihn nicht. Nach der Analyse lag Trithioacetaldehyd, $(CH_3CHS)_3$, vor; die Substanz bestand aus einem Gemisch der beiden stereoisomeren Formen des Trithioaldehyds, dem α-Trithioaldehyd Schmp. 101° und dem β-Trithioaldehyd Schmp. 125°.

Nach Suyver[1]) schmilzt ein Gemisch von 60% α-Trithioaldehyd und 40% β-Trithioaldehyd bei 76°.

Da bei der erwähnten Bildung von Trithioacetaldehyd aus Acetylen und Schwefelwasserstoff die Zwischenbildung von Acetaldehyd sehr wahrscheinlich war, wurde zunächst die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetaldehyd eingehend untersucht. Die Versuche wurden nur in saurer Lösung durchgeführt, weil auch die Bildung des erwähnten Tetrachlordiäthylsulfoxydes in saurer Lösung erfolgte.

Nach Baumann und Fromm[2]) erhält man aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff in verdünnt saurer Lösung bei niederer Temperatur α-Trithioacetaldehyd, in stärker saurer Lösung bei Zimmertemperatur die höher schmelzende β-Modifikation. Außer den erwähnten Verbindungen entstehen immer noch Nebenprodukte in beträchtlicher Menge. Eines dieser Nebenprodukte wurde von Klinger[3]) und später von Marckwald[4]) beschrieben; Marckwald gab der bei 60—61° schmelzenden Substanz auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung die Strukturformel



Da eine Substanz dieser Konstitution zur Darstellung des von mir gewünschten Tetrachlordiäthylsulfoxyds besonders ge-

[1]) Rec. trav. chim. 24, 383 (1905).
[2]) Ber. 22, 2600 (1889).
[3]) Ber. 11, 1024 (1878). [4]) Ber. 19, 1831—1832 (1886).

eignet gewesen wäre, versuchte ich zunächst mit meinem Mitarbeiter[1]) nach den Angaben Marckwalds diese Verbindung herzustellen. Es wurde hierbei neben einem öligen Produkt eine Substanz erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünnten Alkohol bei 55° schmolz. Die Analyse zeigte jedoch, daß nicht die Verbindung $CH_3CHO.CH_3CHS$ vorlag. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zu der Formel $C_6H_{12}O_2S$.

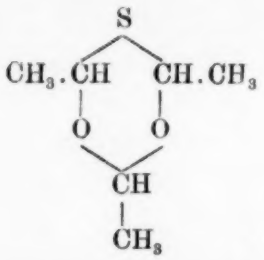
Die Substanz ist sehr leicht flüchtig und riecht in ungereinigtem Zustand scharf nach Knoblauch. Der Geruch der gereinigten Substanz erinnert an den des Paraldehyds. Im Vakuum sublimiert die Substanz schon bei 30° sehr merklich und setzt sich an gekühlten Stellen in schönen, langen farblosen Nadeln ab. An der Luft verdampft in 24 Stunden etwa ein Drittel der Verbindung. In allen Lösungsmitteln, außer in Wasser, ist die Substanz spielend löslich. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig.

Quecksilberoxyd bleibt beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung der Verbinduug unverändert; mit Quecksilberchlorid entsteht ein unlösliches gelbes Additionsprodukt. Bleiacetat reagiert nicht. Dagegen scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat schon bei Zimmertemperatur nach einigem Stehen Schwefelsilber ab. Alkalien greifen auch beim Kochen nicht an. Gegen Säuren ist die Verbindung jedoch sehr unbeständig: Konzentrierte Salzsäure löst die Substanz, doch scheidet sich alsbald α-Trithioacetaldehyd ab, und die 2 n-Salzsäure, worin die Substanz entstand, bewirkt eine langsame Umsetzung zu α-Trithioaldehyd. Im gleichen Sinne wirken Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid; hierbei entsteht β-Trithioacetaldehyd.

Da Mercaptanreaktionen fehlen, kann in der Verbindung keine SH-Gruppe vorhanden sein, sehr wahrscheinlich muß der Schwefel, wie im Thioäther, gebunden sein. Hierfür spricht außer der Bildung eines Additionsproduktes mit Quecksilberchlorid vor allem die Möglichkeit, die Substanz mit Kaliumpermanganat zu einem Sulfon zu oxydieren. Demnach ist eine Struktur wahrscheinlich, wie sie beim Trithioaldehyd, oder beim Paraldehyd angenommen wird:

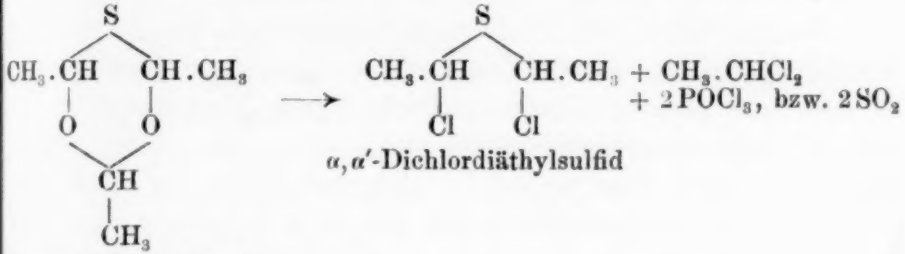
---

[1]) G. Schiller.



Die Verbindung wäre demnach als Monothioparaldehyd zu bezeichnen. Die leichte Umlagerung zu Trithioaldehyd erklärt sich durch Aufspaltung des Ringes und Polymerisation des dabei entstehenden monomeren Thioacetaldehyds CH_3CHS.

Um einen Beweis für die angenommene Struktur zu erbringen, wurde versucht, sie mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid zu chlorieren. Man durfte hierbei neben anderen Produkten die Bildung von α,α'-Dichlordiäthylsulfid erwarten:



Mono-thioparaldehyd

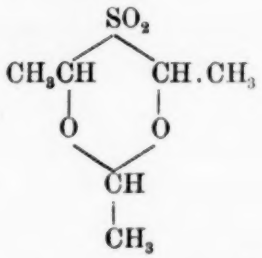
α,α'-Dichlordiäthylsulfid

In der Tat wurde bei den Versuchen eine Flüssigkeit vom $Sdp._{14}$ 53—55° erhalten, die nach der Analyse und ihren Eigenschaften als α,α'-Dichlordiäthylsulfid anzusprechen war. Die geringe Ausbeute an dieser Verbindung und das Auftreten von Trithioaldehyd ließ diese Umsetzung als Strukturbeweis nicht einwandfrei erscheinen.

Die Annahme einer Bindung des Schwefels wie im Thioäther legte es nahe, die Darstellung eines Sulfoxyds oder Sulfons zu versuchen.

Die Gewinnung von Sulfoxyden aus Sulfiden geschieht meist durch Oxydation mit Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumhypochloritlösung. Alle diese Oxydationsmittel bewirken beim Monothioparaldehyd aber nur Abscheidung von Schwefel und Oxydation zu Essigsäure. Während also ein Sulfoxyd nicht erhalten wurde, gelang die Oxydation mittels Permanganatlösung zum Sulfon sehr leicht. Behandelt

man die Verbindung $(CH_3CHO)_2.CH_3.CHS$ mit neutraler, oder besser mit essigsaurer Kalium-permanganatlösung, so scheidet sich sofort Braunstein ab, und nach Verbrauch der berechneten Menge Permanganat ist eine geruchlose, krystallisierende Verbindung entstanden, die vom Braunstein durch Extrahieren mit Äther getrennt werden kann. Die aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 152°. Analyse und Molekulargewicht stimmen auf die Formel des Sulfons:



Eigentümlich ist die leichte Spaltbarkeit dieses Sulfons sowohl durch Säuren wie durch Alkalien. Schon beim langen Kochen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung etwas, wobei eine milchige Suspension von Schwefel entsteht. Erhitzt man das Sulfon mit 2 n-Salzsäure, so wird etwa 50% der möglichen Menge an schwefliger Säure frei, unter Abscheidung von viel Schwefel. Alkalien spalten unter Braunfärbung der Lösung, wobei ein aromatischer Geruch auftritt.

Wie eingangs erwähnt wurde, entstand aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff neben der Substanz vom Schmp. 55°, dem Monothioparaldehyd[1]), noch ein öliges Produkt. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung desselben mit Bicarbonat — zur Entfernung anhaftender Salzsäure, die kondensierend wirkt, und das Öl zu einer festen Substanz umlagert, aus der durch Krystallisation α-Trithioacetaldehyd ge-

[1]) Eine Arbeit über Monothio-triacetaldehyd und sein Sulfon wurde bereits 1926 von S. W. Lebedew u. M. Platonow [Ber. **59**, 762 (1926)] publiziert. Ich habe beide Verbindungen in vorliegender Abhandlung ausführlich beschrieben, einmal, weil eine Reihe wichtiger Beobachtungen und Reaktionen an diesen Verbindungen von Lebedew u. Platonow noch nicht erwähnt waren, und weil mein Mitarbeiter, Herr Schiller, und ich diese Substanzen unabhängig von — und zeitlich von Lebedew u. Platonow hergestellt hatten. Sie wurden in der Dr.-Arbeit, die Herr Schiller 1925 bei der Naturw.-math. Fakultät einreichte, eingehend beschrieben.

wonnen werden kann — wurde im Vakuum destilliert. Eine Fraktion bei 30°, 15 mm erwies sich als Paraldehyd. Die höher siedenden Fraktionen erstarrten im Rohr, und auch der Kolbenrückstand wurde beim Abkühlen fest. Die überdestillierte feste Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 35°; sie wurde durch eine Mischprobe als Monothioparaldehyd identifiziert. Aus dem Kolbenrückstand wurde α-Trithioacetaldehyd erhalten.

In dem Öl lag somit ein Gemisch von drei Substanzen vor, und der niedere Schmelzpunkt ist durch gegenseitige Depression der Schmelzpunkte der einzelnen Bestandteile, sowie durch die Gegenwart des flüssigen Paraldehyds zu erklären.

Im Anschluß an die oben beschriebenen Versuche wurde noch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf polymere Aldehyde untersucht. Es war bekannt, daß als Endprodukt ebenfalls Trithioaldehyd entsteht. Während ohne Gegenwart von Säure weder Paraldehyd noch Metaldehyd mit Schwefelwasserstoff reagieren, bildete sich aus Paraldehyd in 2 n-Salzsäure ein wasserhelles, schweres Öl. Nach längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff bestand das Reaktionsprodukt in der Hauptsache aus α-Trithioaldehyd, neben Monothioparaldehyd. Ein Teil des öligen Reaktionsproduktes war in Alkali löslich und konnte so abgetrennt werden. Aus diesem Anteil ließ sich beim Ansäuern wieder ein Öl gewinnen, das sich jedoch nicht mehr in Natronlauge löste und daher nicht mit dem Rohöl identisch war. Unter dem Einfluß der Lauge mußte eine Umlagerung der ursprünglichen Substanz stattgefunden haben. Bei der Vakuumdestillation des mit Säure abgeschiedenen, sehr unangenehm riechenden Öles wurde außer etwas Paraldehyd eine Flüssigkeit vom $Sdp._{15}$ 83—87° erhalten. Unter rascher Zersetzung des Rückstandes destillierten dann weitere Anteile bei 100—110°. Das zwischen 83—87° übergehende Produkt stellte eine unangenehm riechende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, die mit Salpetersäure lebhaft reagierte, ohne daß aber dabei eine feste Substanz entstand. Die Reaktion mit Bleiacetat — es bildet sich ein unbeständiges, festes Produkt — läßt darauf schließen, daß es sich bei der Substanz $Sdp._{15}$ 83—87° um ein Mercaptan handelt. Die genauere Untersuchung der Verbindung steht noch aus.

Einwirkung von Chlor und von unterchloriger Säure auf Monothioparaldehyd und auf Trithioacetaldehyd

Monothioparaldehyd ist gegen Chlor sowohl wie gegen unterchlorige Säure sehr empfindlich. Unter Abscheidung von Schwefel wird die Verbindung zu Essigsäure oxydiert. Aus Trithioaldehyd entsteht nach F. Fichter und F. Braun[1]) bei elektrolytischer Chlorierung ein gelbes Öl vom $Sdp._{10}$ 85—87°, dem sie die Formel eines Trichlortrithioacetaldehyds erteilen.

Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Trithioacetaldehyd wurde bisher nicht untersucht.

Behandelt man β-Trithioacetaldehyd, der leichter in reiner Form zu erhalten ist als die α-Modifikation, in alkalischer Aufschlämmung mit 2-n. Natriumhypochloritlösung, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung. Leitet man jedoch zu gleicher Zeit Kohlensäure ein, so daß also freie unterchlorige Säure entsteht, so erfolgt lebhafte Reaktion und aus dem festen Thioaldehyd wird eine ölartige Flüssigkeit, die sich größtenteils am Boden des Gefäßes ansammelt. Bei der fraktionierten Destillation unter 0,1 mm Druck ging dieselbe bei 51—52° über. Ein beträchtlicher Teil zersetzt sich beim Destillieren, wobei dunkelbraune Produkte entstehen. Die Analyse des bei 51—52° übergehenden Anteils führte zu der Formel $C_4H_7Cl_3S_2O_2$. Da die Verbindung sehr zersetzlich ist — schon nach 2 stündigem Stehen im Dunkeln, im geschlossenen Gefäß, hatte sich die frisch destillierte, zunächst fast farblose Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt — wurde sie bisher nicht näher untersucht.

Aus dem Rohöl, wie es aus Trithioacetaldehyd mit Natriumhypochloritlösung erhalten wurde, ließ sich noch das Oxydationsprodukt eines weiteren, zweiten Bestandteiles isolieren.

Behandelt man das erwähnte Rohprodukt mit konzentrierter Salpetersäure, so löst es sich unter lebhafter Reaktion darin auf, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich in geringer Menge eine feste, weiße Substanz ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich bei 130° zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Aus der Analyse berechnete sich die Formel $C_4H_8Cl_2S_2O_3$.

---

[1]) Ber. 47, 1526—1534 (1914).

Ein Oxydationsprodukt der oben erwähnten Fraktion vom $Sdp._{0,1}$ 51—52° liegt wahrscheinlich nicht vor, weil aus dieser mittels Salpetersäure kein festes Produkt zu gewinnen war. Wahrscheinlich ist in dem Rohöl außer der Verbindung vom $Sdp._{0,1}$ 51—52° noch ein anderes Produkt enthalten, das sich nicht destillieren, aber in oxydierter Form fassen ließ.

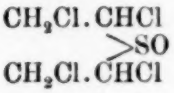
Vergleicht man die Summenformeln beider Verbindungen:

$C_4H_7Cl_3S_2C_2$ Öl $Sdp._{0,1}$ 51—52°

und

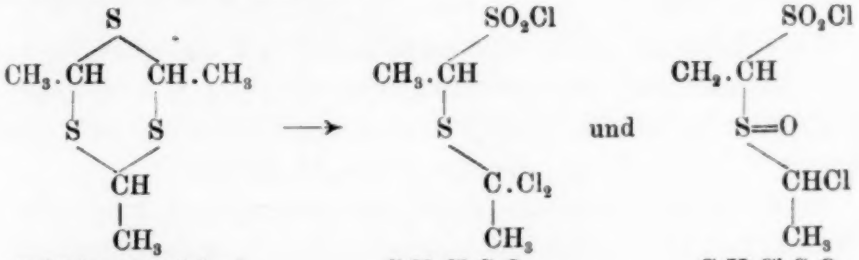
$C_4H_8Cl_2S_2O_3$,

so ergibt sich, daß in ihnen keine Derivate des Thioäthers, wie



vorlagen.

Vielleicht handelt es sich bei beiden Substanzen um Säurechloride, welche bei der Aufspaltung von Trithioaldehyd entstanden sein konnten.



Trithioacetaldehyd

$C_4H_7Cl_3S_2O_2$
flüssig, $Sdp._{0,1}$ 51—52°

$C_4H_8Cl_2S_2O_3$
fest, Zers.-Punkt 130°

Näheren Aufschluß muß die weitere Untersuchung erbringen.

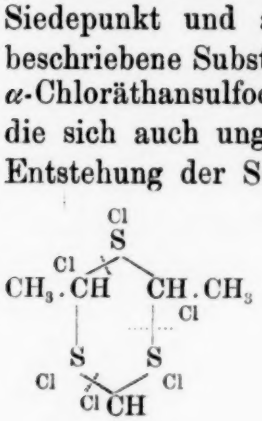
Wie schon erwähnt, bildet sich bei der elektrolytischen Chlorierung von Trithioacetaldehyd der dreifach chlorierte Aldehyd.[1])

Leitet man jedoch in eine wäßrige Suspension von Trithioacetaldehyd bei Gegenwart von etwas Jod einen kräftigen Chlorstrom bei niederer Temperatur ein, so entsteht ein scharfriechendes Öl, das im Vakuum 17 mm fast vollständig bei 72° bis 73° übergeht. Die Analysen führen zu der Formel $C_2H_4Cl_2SO_2$.

---

[1]) F. Fichter u. F. Braun, Ber. 47, 1526 (1914).

Auch in reinem Zustand riecht die Substanz sehr stechend und reizt die Augen zu Tränen. Reaktionen mit Ammoniak, Hydrazin, Anilin und Phenylhydrazin zeigen, daß in dem Öl Chloräthansulfochlorid vorliegt. Das in der Literatur erwähnte β-Chloräthansulfochlorid $CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$ hat einen anderen Siedepunkt und auch sonstige andere Eigenschaften als die beschriebene Substanz; für sie bleibt somit nur die Formel des α-Chloräthansulfochlorids $CH_3.CHCl.SO_2Cl$ übrig, eine Formel, die sich auch ungezwungen aus dem Reaktionsverlauf bei der Entstehung der Substanz ergibt.



Trichloracetaldehyd

$\xrightarrow{3\,Cl_2}$ $3\,CH_3.CHCl—SCl$ (Zwischenprodukt) $\xrightarrow[-\,12\,HCl]{+\,CH_2O\,+\,6\,Cl_2}$ $3\,CH_3CHCl.SO_2Cl$

α-Chloräthansulfochlorid

Das Chlor hat hier also oxydierend und chlorierend gewirkt, ähnlich wie bei der bekannten Bildung des Trichlormethansulfochlorids $CCl_3.SO_2Cl$ aus Schwefelkohlenstoff und Chlor in Gegenwart von Wasser, nach H. Kolbe.[1])

Über α-Chloräthansulfochlorid, das von meinem Mitarbeiter H. Raudenbusch eingehend bearbeitet wurde, soll später ausführlich berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Monothioparaldehyd

Man fügt zu 160 ccm etwa 2—3 fach normaler Salzsäure langsam unter guter Kühlung 80 ccm frisch destillierten Acetaldehyd und leitet in die Lösung bei 0—5° etwa 2 Stunden lang einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom ein. Nach etwa einer Stunde erscheint die Flüssigkeit durch feine Öltröpfchen getrübt; diese erstarren bald zu langen Nadeln, und nach 2 stündiger Reaktion ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Man saugt nun ab und leitet in das

[1]) Ann. Chem. **54**, 152 (1844).

Filtrat, welches etwas Öl enthält, nochmals während einer Stunde Schwefelwasserstoff. Dabei entsteht eine weitere Menge des krystallisierenden Produktes. Die Ausbeute beträgt etwa 25 g Rohprodukt vom Schmp. 45—50°.

Man preßt auf Ton ab, um das anhaftende Öl zu entfernen und krystallisiert 2—3 mal aus 80% Alkohol um. Schmp. 55°.

I. 0,1928 g gaben 0,1452 g H_2O und 0,3463 g CO_2.
II. 0,1728 g „ 0,1332 g H_2O „ 0,3080 g CO_2.
I. 0,1936 g „ 0,2990 g $BaSO_4$.
II. 0,1769 g „ 0,2756 g $BaSO_4$.
III. 0,1696 g „ 0,2606 g $BaSO_4$.
IV. 0,1844 g „ 0,2820 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_2S$ (148):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	48,65	48,98	48,61	—	— %
H	8,11	8,44	8,64	—	— „
S	21,6	21,2	21,4	21,1	21,0 „

Für die S-Bestimmung III wurde das Rohprodukt unter 18 mm Druck bei 40° im Vakuum sublimiert. Substanz für S-Bestimmung IV war in 4—5 n-Salzsäure hergestellt, und aus Äther umkrystallisiert; I und II aus Alkohol.

Molekulargewichtsbestimmung

I. 0,2528 g gaben in 23,435 g Benzol 0,379° Depression.
II. 0,2216 g „ „ 25,463 g „ 0,306° „

	Berechnet für $C_6H_{12}O_2S$:	Gefunden: I.	II.
Mol.-Gew.	148	142,3	142,2

Die Eigenschaften der Substanz wurden im theoretischen Teil schon beschrieben.

Umwandlung von Monothioparaldehyd in α-Trithioacetaldehyd

2 g fein gepulverter Monothioparaldehyd vom Schmp. 55° wurden mit 50 ccm doppeltnormaler Salzsäure übergossen und die Mischung unter öfterem Umschütteln 24 Stunden sich selbst überlassen. Die feste Substanz scheint zunächst nicht verändert zu sein, schmilzt jedoch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 97—98°.

Eine Mischprobe mit reinem α-Trithioacetaldehyd vom

Schmp. 101° schmilzt bei 99°. Beide Substanzen sind somit identisch.

Der als Nebenprodukt bei der Umwandlung entstehende Aldehyd liegt als Paraldehyd vor, weil Silbernitrat nicht reduziert wird.

β-Trithioacetaldehyd aus Monothioparaldehyd

10 g Monothioparaldehyd werden in 10 ccm Acetylchlorid bei Zimmertemperatur gelöst. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit spontan und es beginnt die Abscheidung farbloser Krystalle. Nach 24 stündigem Stehen ist die Umsetzung beendet. Nach dem Versetzen mit Wasser wird die weiße Substanz abgesaugt und zur Entfernung harziger Produkte aus Alkohol umkrystallisiert. Erhalten wurden 4 g reiner β-Trithioacetaldehyd vom Schmp. 125°.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Thionylchlorid auf Monothioparaldehyd

5 g Monothioparaldehyd wurden mit 14 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid vermischt. Unter lebhafter Reaktion verflüssigte sich die Masse. Bei dem Versuch, die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation zu trennen, trat schon beim Erwärmen auf 35—40° unter Schwarzfärbung völlige Zersetzung ein. Um noch unverändertes Phosphorpentachlorid und entstandenes Phosphoroxychlorid zu zerstören, wurde bei einem weiteren Versuch das Reaktionsprodukt mit Eiswasser gewaschen. Ein Teil des Öles erstarrte hierbei zu einer festen Substanz, die an ihrem Schmelzpunkt als β-Trithioacetaldehyd erkannt wurde. Der flüssige Anteil reichte zur Destillation nicht aus.

Thionylchlorid löst den Monothioparaldehyd ohne merkliche Einwirkung auf. Erst bei gelindem Erwärmen zeigte die Entwicklung von schwefliger Säure den Beginn einer Reaktion an. Nach 3 stündigem Stehen der Mischung bei 30 bis 40° wurde sie im Vakuum destilliert. Neben einem geringen Vorlauf, der unter 15 mm Druck bei 30—33° überging, wurde bei 53—55° ein farbloses Öl erhalten, das sich bald braun färbte.

0,2772 g gaben 0,4792 g AgCl.

Ber. f. α,α′-Dichlordiäthylsulfid $C_4H_8Cl_2S$ ($Sdp._{15}$ 56—57°):		Gef.:
S	44,65	42,75 %

Auch bei diesem Versuch blieb die weitaus größte Menge des Reaktionsproduktes völlig zersetzt im Destillationskolben zurück.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Monothioparaldehyd. Bildung des Sulfons

5 g Monothioparaldehyd werden in 50 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit einer Lösung von 7 g Kaliumpermanganat in 350 ccm Wasser versetzt. Es scheidet sich rasch Braunstein ab. Nachdem fast das ganze Oxydationsmittel zugegeben ist, bemerkt man an der Oberfläche der Flüssigkeit deutliche Krystallabscheidung. Man neutralisiert mit Natronlauge, weil dann der Niederschlag leichter zu filtrieren ist, saugt ab und trocknet den Niederschlag im Exsiccator über Schwefelsäure. Hierauf extrahiert man ihn mit Äther; nach dem Verdunsten desselben erhält man so die Hauptmenge des Oxydationsproduktes in Form schöner weißer Krystalle. Aus dem Filtrat läßt sich mittels Äther noch etwas Sulfon gewinnen; letzteres ist nämlich in Wasser etwas löslich. Beim Umkrystallisieren aus viel Tetrachlorkohlenstoff erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 152°. Die Ausbeute beträgt 4 g, entsprechend 70% der theoretischen Ausbeute.

0,1164 g gaben 0,1653 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.
0,1543 g „ 0,2204 g CO_2 „ 0,0888 g H_2O.
0,1371 g „ 0,1810 g $BaSO_4$.
0,1814 g „ 0,2437 g $BaSO_4$.
0,1636 g „ 0,2138 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{12}O_4S$:		Gefunden:		
C	40,0	38,7	38,95	— %
H	6,67	6,66	6,45	— „
S	17,78	18,13	18,45	17,95 „

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode.

I. 0,1432 g in 25,590 g Benzol gaben 0,157° Depression.
II. 0,2808 g in 25,590 g „ „ 0,300° „

Berechnet für $C_6H_{12}O_4S$:		Gefunden: I.	II.
Mol.-Gew.	180	178	182

Während das Molekulargewicht, sowie der Wasserstoff und Schwefelgehalt sehr gut auf obige Formel stimmen, fielen die Werte für den Kohlenstoff stets um 1—1,5% zu niedrig aus.

Eine Verunreinigung der Substanz kommt jedoch kaum in Frage, da der Schmelzpunkt scharf ist, und auch beim Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Ligroin oder Toluol völlig konstant bleibt.

Spaltung des Sulfons mit Salzsäure

0,90 g des Sulfons wurden mit 20 ccm 2 n-Salzsäure 2 Stunden auf 90—100° erhitzt. Das Kölbchen war mit Rückflußkühler und Einleitungsrohr versehen. Durch letzteres wurde Kohlendioxyd eingeleitet. Das Gas ging durch den Kühler in zwei Waschflaschen, welche Bromwasser enthielten. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Flüssigkeit aus den Waschflaschen durch Kochen von überschüssigem Brom befreit und hierauf mit Chlorbarium versetzt, wobei ein Niederschlag von Bariumsulfat entstand. Erhalten 0,55 g. Diese entsprechen 0,151 g Schwefeldioxyd, also ungefähr der Hälfte des Schwefeldioxyds in 0,9 g Sulfon (0,32 g). Im Kolben hinterblieb Schwefel. Aldehyd konnte nicht nachgewiesen werden, weil Acetaldehyd wahrscheinlich trotz der Kühlung in das Bromwasser gelangte und dort oxydiert wurde.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Paraldehyd

In eine Mischung von 20 g Paraldehyd in 50 ccm 2n-Salzsäure wurde Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Hierbei sinkt der anfangs auf der Säure schwimmende Aldehyd allmählich unter. Nach 14 stündiger Dauer der Reaktion wurde das entstandene Öl mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Unter 18 mm Druck ging bei 32° etwas unveränderter Paraldehyd über, zwischen 40° und 70° wenig Flüssigkeit, die später erstarrte und durch den Mischschmelzpunkt als Monothioparaldehyd identifiziert werden konnte. Der Kolbenrückstand bestand in der Hauptsache aus α-Trithioacetaldehyd, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 101° schmolz. Außer dem α-Trithioaldehyd enthielt der Rückstand noch ein öliges Produkt, das zum Teil in Natronlauge löslich war. Nach dem Ausschütteln dieses Anteils mit Lauge erstarrte der Rest zu α-Trithioacetaldehyd. Die in Natronlauge gelöste Substanz schied sich beim Ansäuern wieder ab und konnte mit Äther aufgenommen werden. Beim

Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, das beim Versetzen mit Bleiacetat zunächst einen gelben Niederschlag lieferte, der sich aber nach kurzer Zeit unter Bildung von Schwefelblei zersetzte.

Aus mehreren Versuchen wurde der in Alkali lösliche Anteil gesammelt und im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck ging zwischen 83 und 87° eine gelbliche Flüssigkeit über. Der Rückstand zersetzte sich, nachdem kaum ein Viertel der Gesamtmenge überdestilliert war. 0,1272 g der nicht ganz reinen Fraktion $Sdp._{15}$ 83—87° ergaben bei der Analyse 0,4978 g $BaSO_4$ entsprechend 53,7% Schwefel.

Einwirkung von n. 2-Hypochloritlösung auf β-Trithioacetaldehyd

β-Trithioacetaldehyd wurde nach Suyver[1]) aus Rohthioacetaldehyd mittels Acetylchlorid hergestellt.

350 ccm einer Natriumhypochloritlösung, welche aus 80 g Natron in 400 ccm Wasser durch Einleiten von 70 g Chlor hergestellt war, wird tropfenweise zu einer gut gekühlten Aufschlämmung von 18 g β-Trithioaldehyd in 100 ccm Wasser hinzugefügt. Gleichzeitig leitet man unter Rühren Kohlendioxyd ein und läßt die Temperatur nicht über 15—20° steigen. Besonders zu Beginn erfolgt bei raschem Zutropfen der Hypochloritlösung sehr lebhafte Einwirkung; der Thioaldehyd ballt sich mit dem öligen Reaktionsprodukt leicht zusammen, weshalb zum völligen Umsatz gut gerührt werden muß. Nach dem Zugeben von 350 ccm Hypochloritlösung ist auch nach längerer Zeit freie unterchlorige Säure in der Flüssigkeit nachzuweisen. Es wurde nun eine Stunde lang weiter gerührt, dann mit einigen Tropfen Natronlauge eben neutralisiert. Das entstandene Öl wird mit Äther aufgenommen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert. Hierbei tritt noch keine merkliche Zersetzung ein. Erst, wenn das Öl auf 70—80° erwärmt wird, färbt es sich braun, dann schwarz. Auch bei 12 stündigem Stehen des Rohöls bei Zimmertemperatur tritt Schwarzfärbung ein. Daher muß die De-

[1]) R. 24, 381 (1905).

stillation im Hochvakuum möglichst rasch nach der Herstellung des Öles vorgenommen werden.

Bei 0,1 mm Druck destillierte zunächst etwas Vorlauf, hierauf bei 50—52° eine einheitliche Substanz. Bei höherer Temperatur gingen noch weitere, nicht konstant siedende Anteile über, doch erfolgte die Zersetzung des Rückstandes hierbei immer rascher, weshalb die Destillation unterbrochen werden mußte. Die Destillate waren anfangs nur schwach grünlich gefärbt, wurden aber nach einigem Stehen braun, dann schwarz.

Analysiert wurde die Fraktion $Sdp._{0,1}$ 50—52°.

0,1662 g gaben 0,1104 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.
0,1680 g „ 0,1010 g CO_2 „ 0,0402 g H_2O.
0,1469 g „ 0,2427 g AgCl „ 0,2690 g $BaSO_4$.
0,1652 g „ 0,2718 g AgCl „ 0,3040 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_7O_2Cl_3S_2$		Gefunden:	
C	18,64	18,12	(16,78 %)
H	2,72	3,06	2,68 „
Cl	41,36	40,89	40,71 „
S	24,85	25,15	25,28 „

Die wäßrige Lösung, aus welcher durch Ausäthern das Öl gewonnen worden war, enthielt Schwefelsäure, wie die Fällung mit Chlorbarium zeigte. Diese Lösung wurde eingedampft, vom Kochsalz abfiltriert, bis auf 20 ccm weiter eingeengt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Ausziehen der Flüssigkeit mit Äther konnte Essigsäure isoliert werden, die als Essigester nachgewiesen wurde. Ein Teil des β-Trithioacetaldehyds wurde somit zu Schwefel- und Essigsäure oxydiert.

Gibt man zu dem nicht destillierten Rohöl, wie es aus Thioaldehyd und Hypochloritlösung erhalten wurde, konzentrierte Salpetersäure, so wird unter heftiger Entwicklung von Stickoxyden der größte Teil des Öles zersetzt. Die Spaltungsprodukte, wahrscheinlich Sulfosäuren, konnten nicht isoliert werden. Nachdem das Öl vollständig in der Salpetersäure gelöst ist, gießt man die Säure in viel Wasser, wodurch eine gelbliche, feste Substanz ausfällt. Durch Abpressen auf Ton wird etwas anhaftendes Öl entfernt, und beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in schönen, farblosen Krystallen, die sich bei 130° zersetzen, ohne zu schmelzen.

0,1542 g gaben 0,1164 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.
0,1066 g „ 0,1234 g AgCl und 0,2054 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_8O_3Cl_2S_2$:		Gefunden:
C	20,08	20,55 %
H	3,35	3,39 „
Cl	26,76	28,6 „
S	29,7	26,5 „

Aus 7 g Rohöl wurden nur 0,1 g reines Produkt erhalten.

α-Chloräthansulfochlorid aus Trithioacetaldehyd

In eine Aufschlämmung von 9 g β-Trithioacetaldehyd in 250 ccm Wasser, der man einige Körnchen Jod zugefügt hatte, wurde unter guter Kühlung Chlor eingeleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgte (etwa 30 g). Am Boden des Gefäßes hatte sich eine ölige Flüssigkeit angesammelt, die durch Ausäthern von der wäßrigen Schicht getrennt wurde. Nach der Entfärbung mittels einiger Tropfen schwefliger Säure wurde die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ohne wesentlichen Vorlauf ging unter 13 mm Druck die ganze Flüssigkeit bei 72—73° über. Erhalten wurden 14 g einer wasserhellen Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren nicht verändert.

0,2036 g gaben 0,1493 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.
0,2102 g „ 0,1128 g CO_2 „ 0,0475 g H_2O.
0,1886 g „ 0,2730 g $BaSO_4$.
0,1725 g „ 0,2506 g $BaSO_4$ und 0,3011 g AgCl.
0,1901 g „ 0,3311 g AgCl.

Berechnet für $C_2H_4O_2Cl_2S$:		Gefunden:	
C	14,72	14,36	14,63 %
H	2,45	2,41	2,47 „
Cl	43,55	43,08	43,18 „
S	19,63	19,88	19,95 „

In Natronlauge oder in Barytwasser löst sich das Öl unter Wärmeentwicklung leicht auf. Andere Reaktionen und die Eigenschaften der Substanz wurden schon im theoretischen Teil erwähnt.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

187. Über die Curtius'sche Umlagerung bei Carbaminsäureaziden: Bildung von Indazolonen und dimolekularen Carbonylhydrazinen

Von

R. Stollé

(Nach Versuchen von **N. Nieland**[1]) und **M. Merkle**)

(Eingegangen am 18. Mai 1927)

Die Verkochung von Diphenylcarbaminsäureazid[2]) hatte zu Phenylindazolon geführt, offenbar unter Zwischenbildung von Carbonyldiphenylhydrazin:

$$(C_6H_5)_2NCON_3 \xrightarrow{-N_2} (C_6H_5)_2N.N{=}CO \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} NC_6H_5 \\ > \\ NH \\ CO \end{cases}$$

Für diese sprach weiter die Feststellung, daß beim Umkrystallisieren von Diphenylcarbaminsäureazid aus Alkohol auch etwas β,β-Diphenylhydrazinoameisensäureäthylester, $(C_6H_5)_2N.NHCOOC_2H_5$ erhalten wurde. Andererseits hatte S. F. Acree[3]) beim Erhitzen von Diphenylhydrazincarbonsäurechlorid den durchdringenden Geruch der Isocyanate festgestellt, der aber offenbar dem nach beendeter Salzsäureentwicklung hinterbliebenen Rückstand nicht mehr anhaftete. Seine Vermutung, daß in dem letzteren Carbonyldiphenylhydrazin in monomolekularer Form $(C_6H_5)_2N.N{=}CO$ vorliege, ist wohl sicher nicht zutreffend.

Bei Verallgemeinerung der Umlagerungsreaktion gelang es nun, beim Verkochen von Methyl-o-tolyl-carbaminsäureazid, Äthyl-o-tolyl-carbaminsäureazid und Di-p-tolylcarbaminsäureazid neben den Indazolonen die entsprechenden Carbonylverbin-

[1]) Inaug.-Diss. Heidelberg, „Über disubstituierte Carbaminsäureazide", 1926.

[2]) R. Stollé, „Über Carbonyldiphenylhydrazin (vorläufige Mitteilung)". Ber. **57**, 1063 (1924).

[3]) Ber. **36**, 3154 (1903).

dungen — allerdings in der dimolekularen Form — zu erhalten. Die dimolekulare Form, die durch Molekulargewichtsbestimmung festgestellt wurde, erklärt die geringe Anlagerungsfähigkeit der Carbonylverbindungen. Während Diphenyldiisocyanat beim Kochen mit Alkohol Diphenylallophansäureester, mit alkoholischem Ammoniak sofort β-Diphenylbiuret liefert, ist die dimolekulare Carbonylverbindung des Äthyl-o-tolyl-hydrazins gegen Wasser, Ammoniak und Alkohol außerordentlich beständig und liefert mit Methyl- und Äthylalkohol erst beim Erhitzen auf 250° Äthyl-1-methyl-7-indazolon. Neben diesem wurde dann aber beim Erhitzen mit Anilin Äthyl-1-o-tolyl-1-phenyl-4-semicarbazid erhalten, so daß damit die Konstitution als Carbonylverbindung wohl sichergestellt ist.

Bei der Verkochung von N-Methyl-phenyl-carbaminsäureazid, N-Äthyl-phenyl-carbaminsäureazid, N-Benzyl-phenyl-carbaminsäureazid, N-Äthyl-α-naphthyl-carbaminsäureazid, N-Phenyl-α-naphthyl-carbaminsäureazid, N-Phenyl-β-naphthyl-carbaminsäureazid, Di-β-naphthyl-carbaminsäureazid wurden nur die entsprechenden Indazolonabkömmlinge erhalten.

Es wurden weiter, um Indazolonbildung auszuschließen, zweifach alkyl-substituierte Carbaminsäureazide auf ihr Verhalten beim Verkochen in unempfindlichen Lösungsmitteln untersucht, und zwar Dimethyl-, Diisobutyl- und Diisoamyl-carbaminsäureazid.

Wenn schon bei der Untersuchung der Verkochungsprodukte des Carbaminsäureazids[1]) infolge des mannigfaltigen Verlaufs der Reaktion Schwierigkeiten auftraten, so wurden diese bei der Untersuchung des Dimethylcarbaminsäureazids dadurch gesteigert, daß nur Flüssigkeiten, bzw. Produkte, erhalten wurden, die weder durch Krystallisation noch durch Destillation auch bei Druckverminderung auf 15 mm, da Zersetzung eintrat, getrennt werden konnten.

Soviel aber wurde festgestellt, daß die Reaktion zum Teil ganz entsprechend wie bei den aryl-alkyl-substituierten Carbaminsäureaziden verläuft: es findet Stickstoffabspaltung statt und der entstehende Rest lagert sich unter Verkettung zweier Stickstoffatome innerhalb des Moleküls um. Schon der Umstand,

[1]) Dies. Journ. [2] 105, 177 (1922/23).

daß die nach Abdestillation des Lösungsmittels erhaltenen Reaktionsprodukte natronalkalische ammoniakalische Silbernitratlösung in der Wärme kräftig reduzierten, macht diese Reaktion wahrscheinlich.

Der endgültige Beweis für die Verkettung zweier Stickstoffatome unter Umlagerung innerhalb des Moleküls wurde bei Dimethylcarbaminsäureazid durch den Nachweis von as-Dimethylhydrazin in dem mittels Salzsäure bei 150° im Bombenrohr aufgespaltenen Verkochungsprodukt erbracht; die so gewonnene Base setzte sich mit Phenylisocyanat zu α-Dimethylamino-β-phenylharnstoff um:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 + C_6H_5NCO \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N.NH{-}CO{-}NH.C_6H_5$$

In welchem Umfang sich die Umlagerungsreaktion vollzieht, kann nicht angegeben werden, da die großen bei der Aufspaltung im Bombenrohre entstehenden Mengen Salmiak auf einem weitgehenden Abbau des ursprünglichen Verkochungsproduktes hindeuten und andererseits milder wirkende Aufspaltungsmittel keine einheitlichen Körper lieferten.

Immerhin gibt die bei der Verkochung entwickelte Stickstoffmenge, die 80% der nach der Theorie zu erwartenden (auf 1 Mol Azid 1 Mol Stickstoff) betrug, einen gewissen Anhalt. Für die Bildung starrer Reste und Einwirkung derselben auf das Verkochungsmittel haben sich bislang keine Anhaltspunkte ergeben.

Die Versuche, drei Stickstoffatome mittels der Curtiusschen Umwandlung zu verknüpfen, sind noch nicht zum Abschluß gelangt.

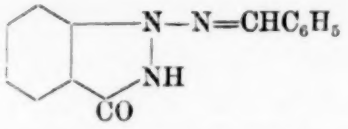
Die Verkochung von α-Phenyl-β-benzyliden-hydrazin-α-carbonsäureazid

$$\begin{matrix}C_6H_5N{-}N{=}CHC_6H_5\\|\\CON_3\end{matrix}$$

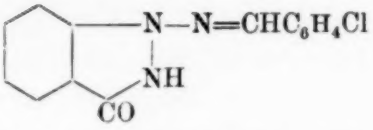
und α-Phenyl-β-o-chlorbenzylidenhydrazin-α-carbonsäureazid

$$\begin{matrix}C_6H_5N{-}N{=}CHC_6H_4Cl\\|\\CON_3\end{matrix}$$

führte zwar, wenn auch in schlechter Ausbeute und unter gleichzeitiger Bildung anderer Produkte, zu Körpern, deren Zusammensetzung auf die Formeln

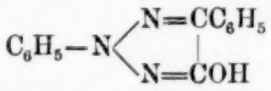


und



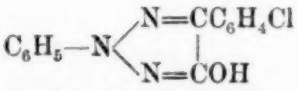
stimmten. Es gelang aber nicht, auch bei Anwendung stärkster Spaltungsmittel, die Benzylidenreste abzuspalten. Dabei muß erwähnt werden, daß die vollständige Abspaltung des o-Chlorbenzaldehyds aus o-Chlorbenzylidenamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol[1]) mit 20 prozent. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom erst nach 25 Stunden gelang.

Es sind dann für die vorstehend erwähnten Verkochungsprodukte noch die Formeln



Phenyl-2-oxy-4-phenyl-5-osotriazol

und



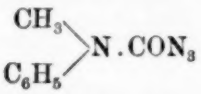
Phenyl-2-oxy-4-chlorphenyl-5-osotriazol

in Betracht zu ziehen; zum Vergleich wird die Darstellung dieser Körper auf anderem Wege angestrebt.

Daß der Verkochungsvorgang ein verwickelter ist, geht auch aus der reichlichen Menge Cyanursäure, die festgestellt wurde, hervor.

Versuchsteil

Methylphenylcarbaminsäureazid,



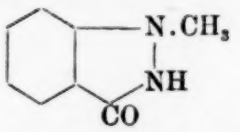
17 g (100 M.M.) Methylphenylcarbaminsäurechlorid[2]) in 100 ccm Alkohol wurden mit 10 g (150 M.M.) Natriumazid unter Rühren 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das im Vakuum zur Trockne gebrachte Filtrat hinterließ einen dickflüssigen Rückstand, der durch Aufnehmen mit Äther von anorganischen Bestandteilen getrennt wurde. Die beim Eindunsten der über Glaubersalz getrockneten ätherischen Lösung

---

[1]) E. Schick, Über die Umsetzung von o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid und Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid mit Natriumazid. Inaug.-Diss. Heidelberg 1923.

[2]) In Anlehnung an die von W. Michler und R. Zimmermann, Ber. 12, 1165 (1879) gegebene Vorschrift gewonnen.

gewonnene farblose Flüssigkeit (12,5 g = 70 M.M. Rohprodukt) enthielt nach der bei der Verkochung festgestellten Menge abgespaltenen Stickstoffs etwa 90% Azid und erstarrte auch in einer Kältemischung nicht. Eine Probe, im Reagensglas über freier Flamme erhitzt, verpuffte mit fauchendem Geräusch, wie auch bei einem Versuch, das Azid unter einem Druck von 15 mm zu destillieren, Verpuffung eintrat.

Methyl-1-indazolon, 

8 g (50 M.M.) Methylphenylcarbaminsäureazid wurden in etwa 80 g Xylol am Rückflußkühler verkocht, wobei nach etwa 6 Stunden die Stickstoffentwicklung beendet war. Der nach dem Eindunsten im Vakuum verbleibende krystallinische Rückstand wurde durch geeignete Behandlung mit etwas Alkohol und Sodalösung von dem in letzterer fast unlöslichen Dimethyldiphenylcarbohydrazid (wohl durch Anwesenheit geringer Mengen Wasser entstanden[1]) befreit. Das durch vorsichtiges Ansäuern des Filtrats gewonnene Methyl-1-indazolon stimmte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol im Schmp. (154°) und in den Eigenschaften mit dem von H. Milrath[2]) auf anderem Wege dargestellten Produkt überein:

0,1600 g gaben 0,3796 g CO_2 und 0,0814 g H_2O.
a) 0,1700 g „ 26,9 ccm N bei 12° und 762,1 mm.
b) 0,1900 g „ 30,2 ccm N „ 12° „ 762 mm.

Berechnet für $C_8H_8ON_2$:		Gefunden:
C	64,84	64,72 %
H	5,45	5,69 „
N	18,92	a) 18,72 b) 18,84 %

Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird zurch Zusatz konzentrierter Salzsäure ein Krystallbrei von feinen Nädelchen, die offenbar das Chlorhydrat des Methyl-1-indazolons darstellen, gefällt. Dieselben beginnen, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, bei 125° zu schrumpfen, um bei etwa 135° lebhaft Gas zu entwickeln und gegen 150° zu schmelzen.

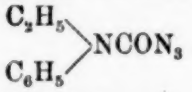
Permanganatlösung wird durch Methyl-1-indazolon entfärbt.

[1]) Vielleicht auch aus in der Hauptmenge zu Indazolon kondensierter Carbonylverbindung bei der Weiterverarbeitung.

[2]) Zentralbl. 1908, II, 2009.

Das als Nebenprodukt beim Verkochen unter Zusatz von Wasser in größerer Menge entstehende Dimethyl-diphenyl-carbazid zeigte die im Schrifttum [1]) angegebenen Eigenschaften.

Äthylphenylcarbaminsäureazid,



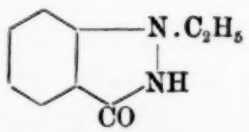
46 g (250 M.M.) Äthylphenylcarbaminsäurechlorid [2]) in 250 ccm Alkohol wurden mit 65 g (1000 M.M.) Natriumazid unter Rühren 12 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der nach Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand wurde durch Behandeln mit Äther von Kochsalz und Natriumazid befreit. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das Azid, das in Kältemischung allmählich erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ein Krystallpulver vom Schmp. 43° darstellte. Ausbeute 30 g (160 M.M.).

0,1207 g gaben 33 ccm N bei 25° und 746,2 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}N_4O$:		Gefunden:
N	29,47	29,78 %

Äthyl-phenyl-carbaminsäureazid ist in Äther und in Alkohol leicht, in heißem Wasser wenig löslich. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholische Silbernitratlösung auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht verändert. Im Reagensrohr über freier Flamme schnell erhitzt, verpufft es mit fauchendem Geräusch unter Entwicklung weißer Dämpfe.

Äthyl-1-indazolon,



19 g (100 M.M.) Äthyl-phenyl-carbaminsäureazid wurden in 150 ccm Xylol am Rückflußkühler gekocht, wobei nach etwa 3 Stunden die nach der Theorie zu erwartende Stickstoffmenge entwickelt war. Die nach Einengen der Xylollösung bei starker Abkühlung gewonnene Ausscheidung stellte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ein Krystallpulver vom Schmp. 134° dar. Weitere Mengen wurden aus dem xylol-

[1]) Zentralbl. **1900**, I, 290; **1908**, II 2008.

[2]) Zentralbl. **1920**, IV, 438.

haltigen Filtrat durch Ausschütteln mit Sodalösung und vorsichtiges Ansäuern gewonnen. Ausbeute an reinem Indazolon 11 g (68 M.M.)

a) 4,40 mg gaben 0,6658 ccm N bei 21° und 751 mm.
b) 0,1477 g „ 22,92 ccm N bei 23° und 744,3 mm.

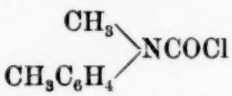
Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$:		Gefunden:
N	17,28	a) 17,36 b) 17,04 %

1-Äthylindazolon ist leicht löslich in Äther und in Alkohol, löslich in verdünnter Salzsäure und Soda, wenig löslich in heißem Wasser, aus dem es in Plättchen krystallisiert.

Die wäßrige Aufschlämmung reduziert Kaliumpermanganatlösung in der Kälte. Aus einer Lösung in verdünnter heißer Salzsäure fällt beim Erkalten eine Substanz aus, die doppelbrechende Nädelchen darstellt. Diese beginnen bei etwa 75° zu schrumpfen und schmelzen bei 83° ohne sichtbare Gasentwicklung. Es liegt offenbar ein Chlorhydrat vor.

Als Nebenprodukt wurde in geringer Menge ein aus Alkohol in Form zweiachsiger Krystalle vom Schmp. 110° krystallisierender Körper gewonnen, der nach der Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen Eisenchlorid — tief kirschrote Färbung — offenbar Diäthyldiphenyl-carbazid darstellt.

Methyl-o-tolyl-carbaminsäurechlorid,



Das Gemisch von 30 g (250 M.M.) Methyl-o-toluidin und 20 g (250 M.M.) Pyridin wurde zu 120 g 25prozent. eisgekühlter Phosgentoluollösung (entsprechend 30 g = 300 M.M. Phosgen) getropft, dann durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad möglichst von überschüssigem Phosgen befreit. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde die über Chlorcalcium getrocknete Toluollösung unter vermindertem Druck eingedampft. Der feste, aus Benzol umkrystallisierte Rückstand stellte ein Krystallpulver vom Schmp. 62° dar. Ausbeute 39 g (= 210 M.M.).

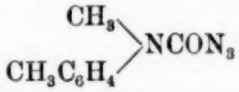
0,2156 g gaben 0,1712 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{10}ONCl$:		Gefunden:
Cl	19,34	19,64 %

Nicht in Wasser, leicht in Äther und in der Hitze in Alkohol, Benzol und Aceton löslich.

Methyl-o-tolyl-carbaminsäurechlorid wird erst durch längeres Kochen mit Wasser verseift. Die alkoholische Lösung scheidet erst beim Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung Chlorsilber ab, wobei sich die Lösung deutlich grün färbt.

Methyl-o-tolyl-carbaminsäureazid,



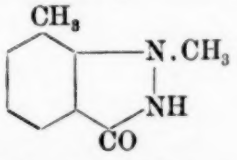
30 g (160 M.M.) Methyl-o-tolyl-carbaminsäurechlorid wurden in 250 ccm Alkohol mit 31 g (480 M.M.) Natriumazid 14 Stunden in der Siedehitze verrührt. Der nach dem Eindunsten des Filtrats im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Glaubersalz getrocknet und eingedampft. Das rückständige in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Öl zeigte den berechneten Stickstoffgehalt.

0,1262 g gaben 31,50 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}ON_4$:		Gefunden:
N	29,44	29,14 %

Methyl-o-tolyl-carbaminsäureazid ist nicht in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol löslich. Es verpufft, im Reagensglas über freier Flamme erhitzt, lebhaft.

Methyl-1-methyl-7-indazolon,



25 g (130 M.M.) Methyl-o-tolyl-carbaminsäureazid wurden in 100 ccm trocknem Xylol am Rückflußkühler erhitzt. Die erst nach 20 Stunden beendete Gasentwicklung lieferte rund 2900 ccm Gas[1]) (bei Durchschnittstemperatur und Druck auf Stickstoff berechnet = 120 M.M.). Das beim Erkalten sich abscheidende Indazolon stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nädelchen und Blättchen vom Schmp. 240° dar.

[1]) Auf Kohlenoxydgehalt wurde nicht geprüft.

Weitere Mengen desselben wurden gewonnen, indem der nach Eindampfen des xylolischen Filtrats verbleibende schmierige Rückstand mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge ausgeschüttelt und letztere vorsichtig mit Salzsäure angesäuert wurde. Ausbeute: 6 g (40 M.M.).

0,1504 g gaben 0,3680 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.
0,1261 g „ 19,20 ccm N bei 19° und 758 mm.

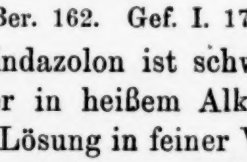
Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$:		Gefunden:
C	66,66	66,75 %
H	6,17	6,30 „
N	17,28	17,37 „

I. 0,0077 g Substanz in 0,0762 g Campher, $\Delta = 23°$.
II. 0,0098 g „ „ 0,0974 g „ , $\Delta = 23°$.

Mol.-Gew. Ber. 162. Gef. I. 175; II. 175

Methyl-1-methyl-7-indazolon ist schwer in heißem Wasser, mäßig in Äther, leichter in heißem Alkohol und Benzol löslich. Aus alkoholischer Lösung in feiner Verteilung mit Wasser ausgefällt, löst es sich auf Zusatz von Natronlauge, nicht bei Zugabe von Ammoniak oder Sodalösung. Die verdünnte benzolische Lösung färbt sich beim Schütteln mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure nicht.

Carbonylverbindung des unsym. Methyl-o-tolyl-hydrazins,



Die ätherische Lösung des bei der Verkochung von 25 g (130 M.M.) Methyl-o-tolyl-carbaminsäureazid gewonnenen, von Indazolon durch Ausschütteln mit Natronlauge befreiten Produktes wurde über Glaubersalz getrocknet und eingedunstet. Es gelang, aus dem schmierigen dunkelbraunen Rückstand durch Behandlung mit wenig heißem Alkohol eine krystallinische Ausscheidung zu gewinnen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 160° darstellte. Ausbeute: 2,7 g (15 M.M.)

0,1590 g gaben 0,3897 g CO_2 und 0,0898 g H_2O.
0,1543 g „ 24,40 ccm N bei 20° und 732 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_4$:		Gefunden:
C	66,66	66,86 %
H	6,17	6,32 „
N	17,28	17,32 „

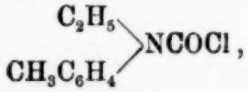
0,0079 g Substanz in 0,0778 g Campher, $\Delta = 12{,}6^0$.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_4$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 324	322

Die Carbonylverbindung ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol, leichter in heißem Benzol löslich. Die Lösung in etwas Nitrit enthaltender konzentrierter Schwefelsäure liefert beim Umschwenken in einer Porzellanschale schön violettrot gefärbte Ränder. Die verdünnte benzolische Lösung färbt sich beim Schütteln mit konzentrierter Salpetersäure gelbrot.

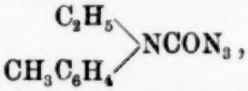
Die Carbonylverbindung des unsym. Methyl-o-tolyl-hydrazins lieferte in Dekalinlösung mit Anilin 6 Stunden auf 200° erhitzt, neben Methyl-1-methyl-7-indazolon in geringer Menge einen bei 122° schmelzenden Körper, der wohl Methyl-1-o-tolyl-1-phenyl-4-semicarbazid darstellt.

Äthyl-o-tolyl-carbaminsäurechlorid,



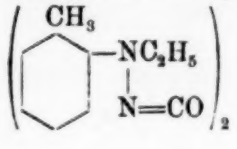
wurde durch Einwirkung von Phosgen auf Äthyl-o-toluidin in benzolischer Lösung dargestellt und durch gebrochene Destillation im Vakuum ($Sdp._{12\,mm}$ 145°) rein erhalten. Schmp. 38°. Spielend in Äther und Alkohol löslich. Derbe, optisch zweiachsige Krystalle. Die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, nach und nach in der Kälte, schnell beim Erwärmen eine Abscheidung von Chlorsilber, wobei sich die Flüssigkeit hellgrün färbt.

Äthyl-o-tolyl-carbaminsäureazid,



wurde durch Verrühren des Chlorids mit Natriumazid in Alkohol bei Siedehitze gewonnen als hellbraun gefärbte Flüssigkeit, die sich auch bei 15 mm Druck nicht unzersetzt destillieren ließ, sondern bei 130° lebhaft verpuffte.

Carbonylverbindung des unsym. Äthyl-o-tolyl-hydrazins,



50 g (250 M.M.) Äthyl-o-tolyl-carbaminsäureazid (Rohprodukt) in 200 ccm trocknem Xylol wurden am Rückflußkühler bis zu der nach etwa 6 Stunden beendeten Stickstoffentwicklung (rund 5200 ccm = 215 M.M.) verkocht. Der nach Abdampfen des Xylols im Vakuum verbleibende zähflüssige Rückstand lieferte beim Behandeln und Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, feine, zweiachsige, in Alkali nicht lösliche Prismen vom Schmp. 149°. Ausbeute: 12 g (rund 70 M.M.).

0,1990 g gaben 0,4981 g CO_2 und 0,1267 g H_2O.
I. 0,1369 g „ 19,90 ccm N bei 24° und 752,0 mm.
II. 0,2605 g „ 37,00 ccm N „ 20° „ 753,4 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	68,18	68,29	— %
H	6,81	7,12	— „
N	15,90	16,06	16,02 „

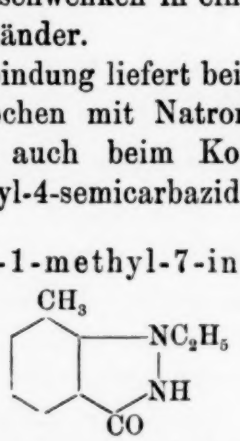
I. 0,1904 g Substanz in 26,29 g Benzol, $\Delta = 0{,}106°$.
II. 0,1721 g „ „ 20,89 g „ $\Delta = 0{,}110°$.
III. 0,1140 g „ „ 1,0827 g Campher, $\Delta = 12°$.
Mol.-Gew. Ber. 325. Gef. I. 352; II. 375; III. 351.

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, schwerer in der Kälte in Alkohol löslich.

Die Lösung in mit etwas Nitrit versetzter konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen schmutzig gelbbraun, liefert dann beim Umschwenken in einer Porzellanschale schön blauviolett gefärbte Ränder.

Die Carbonylverbindung liefert beim Erhitzen für sich und andererseits beim Kochen mit Natronlauge[1]) Äthyl-1-methyl-7-indazolon, letzeres auch beim Kochen mit Anilin neben Äthyl-1-o-tolyl-1-phenyl-4-semicarbazid und Diphenylharnstoff.

Äthyl-1-methyl-7-indazolon,



Das bei der Verkochung von 50 g (250 M.M.) Äthyl-o-tolyl-carbaminsäureazid gewonnene, von der Carbonylverbindung

[1]) Auch beim Erhitzen mit Äthyl- oder Methylalkohol in der Bombe auf etwa 250°.

möglichst getrennte alkoholische Filtrat hinterließ beim Eindunsten einen zähflüssigen Rückstand, der mit Äther aufgenommen und mit Natronlauge gut durchgeschüttelt wurde. Die beim Ansäuern der letzteren mit verdünnter Salzsäure gebildete, etwas schmierige Ausscheidung wurde mit Äther aufgenommen. Der beim Eindunsten der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand lieferte, aus Benzol umkrystallisiert, ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 175°.

Ausbeute 4,5 g (25 M.M.).

0,1552 g gaben 0,3896 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.
0,1553 g „ 22,30 ccm N bei 15° und 732 mm.

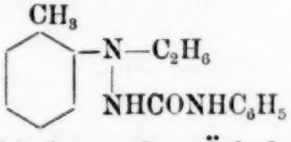
Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2$:		Gefunden:
C	68,18	68,47 %
H	6,81	6,79 „
N	15,90	16,07 „

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0,0081 g Subst. in 0,0909 g Campher, $\Delta = 20{,}5°$.
Mol.-Gew.: Ber. 176. Gef. 173.

Äthyl-1-methyl-7-indazolon ist nicht in Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich, ebenso in heißer 20prozent. Salzsäure. Es löst sich, aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, in Natronlauge. Die verdünnte benzolische Lösung färbt sich nicht beim Schütteln mit konzentrierter Salpetersäure.

Beim Verkochen von 150 g Äthyl-o-tolyl-carbaminsäureazid in Xylol in drei Anteilen wurde der nach Abscheidung der Carbonylverbindung des unsymmetrischen Äthyl-o-tolylhydrazins und des Äthyl-1-methyl-7-indazolons verbleibende dickflüssige, dunkelgefärbte Rückstand der gebrochenen Destillation im Vakuum unterworfen. Der bei 120—122° und 13 mm Druck übergehende Anteil erstarrte und wurde nach dem Abpressen auf Ton aus Petroläther (Sdp. 40—60°) umkrystallisiert. Schmp. 39°. Ausbeute etwa 50 g. Die Konstitutionsvermittlung steht noch aus.

Äthyl-1-o-tolyl-1-phenyl-4-semicarbazid,



aus der Carbonylverbindung des Äthyl-o-tolyl-hydrazins und Anilin.

4,4 g (25 M.M,) der ersteren wurden mehrere Stunden mit 4,7 g (50 M.M.) Anilin am Rückflußkühler gekocht.

Durch Behandeln mit Äther wurden Äthyl-1-methyl-7-indazolon und geringe Mengen Diphenylharnstoff abgeschieden. Der beim Eindunsten des ätherischen Filtrats verbleibende ölige Rückstand lieferte beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure eine krystallinische Abscheidung, die, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 129° zeigte und durch Analyse und Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Äthyl-1-o-tolyl-1-phenyl-4-semicarbazid gekennzeichnet wurde. Ausbeute 3,2 g (12 M.M.).

0,1210 g gaben 16,70 cm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{19}ON_3$:		Gefunden:
N	15,61	15,58 %

Nicht in Wasser, leicht in Äther und heißem, etwas weniger in kaltem Alkohol löslich.

Ammoniakalische Silbernitratlösung wird erst in der Hitze und nach Zusatz von Natronlauge reduziert.

Zur Darstellung eines Vergleichspräparates wurde Äthyl-o-tolyl-nitrosamin mit Zinkstaub und Essigsäure zu Äthyl-o-tolyl-hydrazin ($Sdp._{18\,mm}$ 108—110°) reduziert. Die ölige Flüssigkeit reduziert Silbernitratlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

Das schwefelsaure Salz stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine weiße Nädelchen dar, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Das salzsaure Salz schmilzt bei 152° unter vorhergehendem Schrumpfen.

Ätherische Lösungen von 7 g (50 M.M.) Äthyl-o-tolyl-hydrazin und 6 g (50 M.M.) Phenylisocyanat wurden zusammengegeben und nach 12 stündigem Stehen von einer geringen Menge Diphenylharnstoff getrennt, dann eingedunstet. Der ölige, beim Kratzen erstarrende Rückstand lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, ein Krystallpulver vom Schmp. 129°.

Die Fortsetzung des Versuchsteils folgt.

Heidelberg, 16. Mai 1927.

Pykno-Manometrie

Eine neue Methode zur Messung von Dampfdichten, Dampfdrucken und Flüssigkeitsdichten

Von

Max Trautz und **Elisabeth Triebel**

(Eingegangen am 9. Mai 1927)

Theoretischer Teil

Ein allgemeines Experimentierprinzip

Ein allgemeines Prinzip der Experimentaltechnik der systematischen Überwindung unentfernbarer störender Erscheinungen liegt darin, daß man sich eben dieser Erscheinungen selbst zur Hauptleistung des Experimentes bedient, also den Boden des Angriffes auf die Natur anders wählt. Bei Messungen nimmt dies experimentelle Verfahren die Form an: Störungen des Meßaktes umgeht man, indem man den Störenfried, die störenden Erscheinungen oder Eigenschaften des benutzten Systems, durch eine Abänderung der Methode als Anzeiger der zu messenden Größe (oder an sonst lebenswichtiger Stelle) anstellt, ihn also aus der bescheidenen und unbequemen Rolle des Störers an die höhere und nutzbringende Stelle eines wesentlichen Gliedes im Mechanismus der Messung befördert. Dies Prinzip, das wir noch nirgends ausgesprochen und höchst wenig benutzt fanden, ist sehr allgemein anwendbar. Eine Anwendung wird im folgenden behandelt. Dampfdichtemessungen hochsiedender Stoffe leiden bekanntlich allgemein am „Fehler der Viktor Meyerschen Methode", wenn man nicht den gesamten stofferfüllten Hohlraum auf die hohe Versuchstemperatur bringt. Letzteres hat bekanntlich zu den verschiedenen Membranmanometern und zur Benutzung optischer Methoden geführt; beide haben neben ihren Vorteilen auch ihre eigenen Unsicherheiten. Im allgemeinen bedarf man dabei

allseitig abgeschlossener, d. h. abgeschmolzener Apparate. Porzellan wird damit schwer verwendbar, wenn es auch heute, dank unserer ausgezeichneten keramischen Technik, Material gibt, das das Abschmelzen verträgt; Membranmanometer damit sind uns nicht bekannt, und für optische Methoden reicht die Durchsichtigkeit nicht hin. Alle diese Methoden gingen der Kondensation des Versuchsstoffes in kälteren Teilen aus dem Weg, indem sie sie überhaupt vermeiden. Unsere Methode aber stellt eben diese Kondensation zur Messung an; denn das Volumen des Kondensats läßt sich messen, und aus ihm bei bekannter Stoffmenge und bekanntem Volumen und Temperatur der Apparatteile kann man eben die gesuchte Dampfdichte berechnen. Der Störer ward zur nützlichen Hauptperson.

Prinzip der Methode

Von einer hinreichend großen Menge Flüssigkeit verdampft in einem beschränkten Raume nur so viel, als zur Erreichung des Sättigungsdruckes nötig ist. Kennt man die Gesamtmenge eingebrachten Stoffes, und hat man die Volumina seines gasförmigen und seines flüssigen Anteiles für eine gegebene konstante Temperaturverteilung über den Gasraum hin und eine bestimmte Temperatur des Flüssigen ermittelt, so erfährt man bei bekannten Dampfdichten und Flüssigkeitsdichten des Stoffes seinen Dampfdruck, bei bekannten Dampfdrucken und bekannten Dampfdichten seine Flüssigkeitsdichte, bei bekannten Flüssigkeitsdichten und bekannten Dampfdrucken seine Dampfdichte.

Zur Bestimmung von Dampfdrucken wird diese Methode nicht oft vorteilhafter sein als die bisher bekannten, da sie die Dichten des Kondensats und die Dampfdichten des zu untersuchenden Stoffes als bekannt voraussetzen muß.

Als Methode zur Bestimmung von Flüssigkeitsdichten geht sie einfach in das Pyknometer, bzw. Dilatometer über: hier führt sie, weil sie Fremdstoffe grundsätzlich fernhält, zu definierten und insoweit auch genaueren Ergebnissen.

Ihre Bedeutung liegt aber in der Bestimmung von Dampfdichten hochsiedender Stoffe. Bei den übrigen Dampfdichtemethoden besteht immer die Gefahr der Kondensatbildung in kälteren Teilen des Apparates. Bei unserer Methode ist diese

Not zu einer Tugend gemacht: die Kondensation eines Teiles des Dampfes wird absichtlich herbeigeführt, und an der Menge des Kondensats die Dampfdichte gemessen.

Anordnung der Methode

Man wägt die Gesamtmenge des zu untersuchenden Stoffes in das Versuchsgefäß ein, pumpt alles andere daraus weg und schließt es ab. Dann sorgt man für solche Temperaturverteilung, daß ein geeigneter, meßbarer Volumenteil des Stoffes flüssig, der Rest gasförmig bleibt, und daß die Temperatur in jedem von diesen beiden Räumen tunlichst homogen ist.

Entsprechend $d_{\text{flüssig}} \gg d_{\text{gasförmig}}$ ist der Dampfraum, z. B. eine zylindrische Birne, groß, der Flüssigkeitsraum, etwa eine angeschmolzene Capillare, klein zu wählen.

Die Temperatur des Flüssigkeitsraumes ist die, wofür man den Dampfdruck oder die Dichte des Kondensats bestimmen möchte. Die Temperatur des Dampfraumes liegt höher, damit sich dort nichts kondensiert und wenn möglich auch die Gasgesetze gelten.

Beide Räume sind durch ein Rohr (Capillarstück) miteinander verbunden, längs dem die Temperatur vom Dampfraum zum Flüssigkeitsraum hin abfällt. Sein Volumen ist, als das eines unwesentlichen Apparatteiles, möglichst klein zu halten.

Verwendung der Methode

Bei allen drei Anwendungen der Methode bestimmt man die Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit, die Temperaturen in den verschiedenen Räumen und die Gesamtmenge des zu untersuchenden Stoffes. Die Volumina und Temperaturen seien: für den Dampfraum v_3 und T_3; für das Capillarstück v_2 und T_2; für das Meßrohr v_1 und T_1. Das Volumen, das die Flüssigkeit in v_1 ausfüllt, sei v^1, ihre Dichte d^1, ihr Dampfdruck p; das Molekulargewicht des Dampfes M. Dann ist die Masse der Flüssigkeit $v^1 d^1$, also die des Dampfes: $(G - v^1 d^1)$. Dann ist die Dampfmolzahl bei Gültigkeit des Gasgesetzes:

$$n = \frac{G - v^1 d^1}{M} = \frac{p_{(\mathrm{id})}}{R}\left(\frac{v_3}{T_3} + \frac{v_2}{T_2} + \frac{v_1 - v^1}{T_1}\right)$$

Daraus findet man:

$$p_{(\mathrm{id})} = \frac{R}{M} \cdot \frac{(G - v^1 d^1)}{\left(\frac{v_3}{T_3} + \frac{v_2}{T_2} + \frac{v_1 - v^1}{T_1}\right)}$$

Nur für idealen Gaszustand ist $p_{(\mathrm{id})} = p_{\mathrm{wahr}}$. Für gewöhnlich ist $p_{(\mathrm{id})} > p_{\mathrm{wahr}}$ und zwecks Korrektion auf wirklichen Druck wäre jedem T das zugehörige $(1 + a\,p)$ als Faktor beizufügen, wo im allgemeinen $a < 0$ und etwa aus der Berthelotschen Zustandsgleichung zu entnehmen wäre. Da man nun

$$\frac{v_1 - v^1}{T_1} \ll \frac{v_3}{T_3} \quad \text{und} \quad \frac{v_2}{T_2} \ll \frac{v_3}{T_3}$$

machen kann, so genügt es auch $(1 + a_3 p)$ zu R als Faktor zu setzen.

(I) $$p_{\mathrm{wahr}} = \frac{R}{M} \cdot \frac{(G - v^1 d^1)}{\left(\frac{v_1 - v^1}{T_1} + \frac{v_2}{T_2} + \frac{v_3}{T_3}\right)} \cdot (1 + a_3 p)$$

Die gleichen Betrachtungen gelten, wenn die Dampfdrucke gegeben und die Dichten der Flüssigkeit gesucht sind. Führt man abkürzend

$$p_{(\mathrm{id})} = \frac{p_{\mathrm{wahr}}}{1 + a_3 p}$$

ein, so findet man für die Dichte der Flüssigkeit:

(II) $$d^1 = \frac{G - \frac{p_{(\mathrm{id})} M}{R}\left(\frac{v_3}{T_3} + \frac{v_2}{T_2} + \frac{v_1 - v^1}{T_1}\right)}{v_1}$$

Sind sowohl die Dichten einer Flüssigkeit wie ihre Dampfdrucke bekannt, so kann man nach dieser Methode das Molekulargewicht des Dampfes finden. Das führt zur Bestimmung des Zerfalls oder des Polymerisationsgrades von Dämpfen, und ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Dafür liefert die Formel:

(III) $$M = \frac{R}{p_{\mathrm{wahr}}} \cdot \frac{(G - v^1 d^1)}{\left(\frac{v_3}{T_3} + \frac{v_2}{T_2} + \frac{v_1 - v^1}{T_1}\right)}$$

Diskussion der Methode

Auf Stoffreinheit ist zu achten. Schwerer Flüchtiges, in der Flüssigkeit gelöst, erniedrigt ihren Dampfdruck und führt also zu absoluten Fehlern, und zu einer falschen Neigung

der p-T-Kurve. Leichtflüchtiges — etwa ein geringer Cl_2-Gehalt im Brom oder beigemengte Luft — beeinträchtigt dagegen die Messung nicht in der Art wie bei Regnaults statischer Dampfdruckmessung; denn man bestimmt ja (aus Stoffmasse und Volumina unter Beiziehung der Temperaturen) den Teildruck, nicht, wie bei Regnault, den Gesamtdruck. D. h.: so und soviel Gramm sind im Dampfraum; man berechnet ihren Druck so, als ob das Molekulargewicht (vgl. I) M wäre. Tatsächlich ist das wahre M der Verunreinigung (im allgemeinen) kleiner. Der ermittelte Druck wäre zu hoch, weil jedenfalls G zu groß ist, aber diesem Fehler wirkt entgegen, daß man G durch M und nicht durch einen etwas kleineren Wert dividiert. Ein Luftrest aber vom Auspumpen her geht, soweit die Luft sich nicht löst, in die Messung hier (vgl. I) nicht ein.

Dennoch ist Fremdgas im Gefäß zu vermeiden. Es kann durch Pressung die Dampfdrucke der Flüssigkeit erhöhen; es kann sie aber auch erniedrigen und die Dichte des Flüssigen ändern, wenn es sich darin auflöst. Beide Fehlerquellen machen sich erst bei höheren Teildrucken des Fremdgases bemerkbar — Pressung von einer Atmosphäre erhöht z. B. den Dampfdruck von Äther größenordnungsweise um $^1/_2$ %.

Fehler an den Dampfdrucken bekäme man auch bei zu stark gekrümmter Kondensatoberfläche in einer zu engen Capillare. Das Meßrohr v_1 ist deshalb entsprechend weit zu wählen.

Adsorption am Gefäßmaterial ist besonders bei Glas zu befürchten. Quarz aber, der diese Erscheinung nur in geringem Maße zeigt, hält gegen manche Gase nicht dicht, was an der Wiederholbarkeit des Versuchs geprüft werden muß.

Selbst kleine Mengen von Fremdgas im Gefäß stören die Messungen. Wenn sich Dampf auf der Flüssigkeit kondensiert, dann bringt er mehr und mehr Fremdgas in das enge Meßrohr, so daß diese Gaskissenbildung schließlich die Destillation des Dampfes ins Meßrohr, und somit die Einstellung des Gleichgewichtes sehr verzögert, wenn nicht praktisch überhaupt stillegt. Verdampft man von Zeit zu Zeit einen Teil des gewonnenen Destillates wieder, so schiebt es das Fremdgaskissen ins große Gasgefäß zurück und die Destillation wird wieder neu ermöglicht.

Verzichtet man ganz auf die Erreichung des Gleichgewichts von der Dampfseite aus und läßt es sich nur von der andern Seite, Verdampfung von Flüssigkeit, einstellen, so stört das Luftkissen nicht. Doch ist aus bekannten Gründen Erreichung des Gleichgewichts von beiden Seiten aus vorzuziehen. Einer Tröpfchenbildung im Meßrohr über der Oberfläche des Kondensats begegnet man, indem man die Differenz $(T_2 - T_1)$ vergrößert, und indem man Tröpfchen, wenn sie sich dennoch bilden, durch kurzes, lokales Überhitzen vertreibt.

Die Genauigkeit ist der von T_3 nahe proportional. Alle übrigen Fehler können neben dem in der Temperaturverteilung des großen Gasraumes zum Verschwinden gebracht werden. Von Zimmertemperatur an bis etwa 150° ließe sich eine Temperaturkonstanz von $1\,^0/_{00}$ äußerstenfalls erreichen.

Laut Formel I ist die Genauigkeit je nach dem Zahlwert von $(G - v^1 d^1)$ verschieden. In dieser Differenz ist G durch Wägung recht genau angebbar, bei 0,2 g auf $1\,^0/_{00}$, bei größeren Mengen genauer.

In $v^1 d^1$ kann man d^1 sehr genau bestimmen (die Ablesedifferenz 6,15—6,13 in Tabelle 2 macht an der zugehörigen Dichte etwa $0{,}007\,^0/_0$ aus). v^1 wird durch h^1, die Höhe der Säule flüssigen Broms, in der Meßcapillare gemessen. Es geht also der Ablesefehler des Kathetometers ($\pm$ 0,15 mm), außerdem der Ablesefehler vom Kalibrieren ($\pm$ 0,1 mm) in $v^1 d^1$ ein. In Tabelle 7 würde der mögliche prozentuale Fehler an $v^1 d^1$ betragen: für $v^1 = 0{,}1700$ ccm $\pm\, 0{,}22\,^0/_0$; für $v^1 = 0{,}1530$ ccm $\pm$ $0{,}24\,^0/_0$; für $v^1 = 0{,}1210$ ccm $\pm\, 0{,}3\,^0/_0$; für $v^1 = 0{,}0830$ ccm $\pm$ $0{,}44\,^0/_0$. Es ist also $v^1 d^1$ prozentual um so genauer meßbar, je größer es ist.

Bei der Messung von p spielt nur der absolute Fehler an $v^1 d^1$ eine Rolle. Er macht an der Dampfmenge $(G - v^1 d^1)$ prozentual um so weniger aus, je größer diese ist. p ist cet. par. (vgl. I) um so genauer meßbar, je größer die Dampfmolzahl ist.

Da v^1 durch h^1, die Höhe der Bromsäule in der Meßcapillare, gemessen wird, wird der absolute Fehler um so kleiner ausfallen, je enger die betreffende Meßcapillare gewählt wurde; dabei ist aber zu bedenken, daß die Kalibrierung immer ungenauer wird, und daß mit der Verkleinerung der

Oberfläche des Kondensats das Gleichgewicht sich immer langsamer einstellt.

Große Dampfmolzahl, die, je größer, den absoluten Meßfehler prozentual um so weniger ins Gewicht fallen läßt, kann man entweder durch großes Volumen des Dampfgefäßes, oder niederes T_3 oder hohen Dampfdruck erreichen. Der Vergrößerung von v_3 ist durch die Schwierigkeit der Konstanthaltung von T_3 bei höherer Temperatur über ein großes Volumen hin eine Grenze gesetzt. Niederes T_3 und hoher Dampfdruck haben zuletzt Ungültigkeit der Gasgesetze zur Folge und damit die Einführung von Korrektionsgrößen, die immer mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind.

Für die Ermittlung der Dichte des Kondensats nach Formel II gelten die gleichen Erwägungen über die erreichbare Genauigkeit, nur ist hier die maßgebende Differenz:

$$\left(G - \frac{p_{(\mathrm{id})}\, M}{R} \cdot \frac{v_3}{T_3}\right),$$

wenn man

$$\frac{v_2}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{v_1 - v^1}{T_1} \quad \text{neben} \quad \frac{v_3}{T_3}$$

vernachlässigt. Danach wäre d^1 um so genauer meßbar, je größer die Molzahl des Flüssigen ist. Ist sie außerdem im Vergleich zur Dampfmolzahl so groß, daß man diese vernachlässigen kann, so geht die Anordnung in ein von Luft abgesperrtes Pyknometer, bzw. Dilatometer über.

Für die Meßgenauigkeit von M bei der Benutzung von Formel III ist, wie bei p, die Differenz $(G - v^1 d^1)$ maßgebend. Auch hier ist daher, wie bei der Ermittlung von p, eine große Dampfmolzahl wünschenswert.

Da die Methode hauptsächlich zur Dampfdichtebestimmung hochsiedender Stoffe Verwendung finden wird, also mit hohem T_3 zu arbeiten ist, muß man, um das für die Genauigkeit erforderliche große $(G - v^1 d^1)$ zu erhalten, v_3 entsprechend groß wählen. Zu Dampfdichtebestimmungen bei niederen Drucken wird diese Methode cet. par. weit weniger erfolgreich anwendbar sein als für höhere Drucke, weil dann v_3 größer gewählt werden müßte, als mit genügender Konstanthaltung von T_3 über v_3 hin und mit schneller Einstellung des Gleichgewichts verträglich wäre.

Wichtig ist auch die Materialfrage. Eine Kombination aus Porzellan (v_3, v_2) und Quarz (v_1) wäre leicht auszuführen, da statt geschlossener Capillare ein anderseits offenes an Pumpe usw. anschließbares capillares U-Rohr benutzt werden kann.

Experimenteller Teil

Brauchbare Methoden kann nur das Experiment schaffen. Es weist auf Schwierigkeiten und manchmal auch auf Vorteile hin, die vorher nicht erwartet wurden. Deshalb sind, zur Erprobung der Methode, zuerst Messungen mit Brom angestellt worden.

Vorbereitung der Versuche

Der Brom-Meniskus ist gut abzulesen. Die Temperaturen T_1 sind bequem erreichbar und gut konstant zu halten. T_3, die Temperatur des Dampfraumes braucht nicht übermäßig hoch gewählt zu werden, was wegen der Konstanthaltung von T_3 vorteilhaft ist. Das Quarzgefäß (Fig. 1) wurde mit H_2O bzw. Hg ausgewogen, die Capillare M mit Hg kalibriert, indem sie bis zu verschiedenen Höhen gefüllt, und das ausgetriebene Hg

K = Kreuzstück (dessen Volumen bis zum Knie = 1,2821 ccm, vom Knie bis zur Marke 1 = 0,084 ccm).
M = Pyknometrisches Meßrohr zur Aufnahme der Flüssigkeit, kalibriert zwischen den Marken 1 u. 2. Volumen von M bis Marke 1 = 0,4837 ccm. Abstand der Marken 1 u. 2 voneinander: 30,62 cm.
H = Heräusofen.
D = Dampfraum (253,5 ccm).
Th = Thermoschutzrohr.
F = Fortsatz zur Einführung der Substanz. Sein Volumen zwischen den Marken I u. II = 1,988 ccm.

Fig. 1.

gewogen wurde. Tabelle 1 zeigt die Volumina in mm^3 bis zu 1 cm Entfernung von der oberen Marke 1.

Tabelle 1.

Entfernung v. Marke 1 in cm	Volumen bis dahin in cmm
2,24	32,5
4,28	63,1
6,17	94,1
7,86	120,9
9,79	152,4
11,47	179,8
13,55	211,6
15,73	242,3
17,82	271,4
20,15	303,8
22,30	333,9
24,28	361,0
26,01	387,7

Das Brom (von Kahlbaum bezogen) wurde über KBr, dann für sich destilliert und ausgefroren. Nach Treadwell[1]) analysiert, erwies es sich als 99,9 prozentig.

Ein Wägeröhrchen mit langer, dünner Capillare ward mit Brom gefüllt und zugeschmolzen. Es enthielt dann 0,9178 g reines Brom. Dann wurde das Gefäß durch Erhitzen und Auspumpen und Spülen mit trockner Luft ausgetrocknet, und danach das Bromröhrchen nebst einem kleinen Stück Glasstab durch *F* hineingeschoben.

Danach wurde der Apparat mit der Diffusionspumpe evakuiert und an der Marke II des Fortsatzes abgeschmolzen. Beim Schütteln des Apparates zertrümmerte der mit eingeschmolzene Glasstab die Capillare des Bromröhrchens.

Die horizontale Capillare *K* vom Knie bis an das Hauptgefäß *D* heran, und das Thermoschutzrohr *Th* waren mit einem Heizdraht, darüber mit Asbestschnur umwickelt.

Die Meßcapillare *M* tauchte in einen innen elektrisch geheizten Paraffinölthermostaten (Fig. 2) mit Rührer, 0,1—0,3° Konstanz gewährendem Toluolthermoregulator und $^1/_{10}$° Ther-

[1]) Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie II.

mometer. Der emaillierte Kupferbecher für das Paraffinöl, den wir der Güte der rühmlich bekannten Firma Josef Vögele in Mannheim verdanken, stand in Diatomitpackung in einem Eisenzylinder. Für letzteres sagen wir der Firma Grünzweig und Hartmann unseren Dank. Am oberen Rand des Bechers blieb über einen Durchmesser hin ein 2 cm hoher

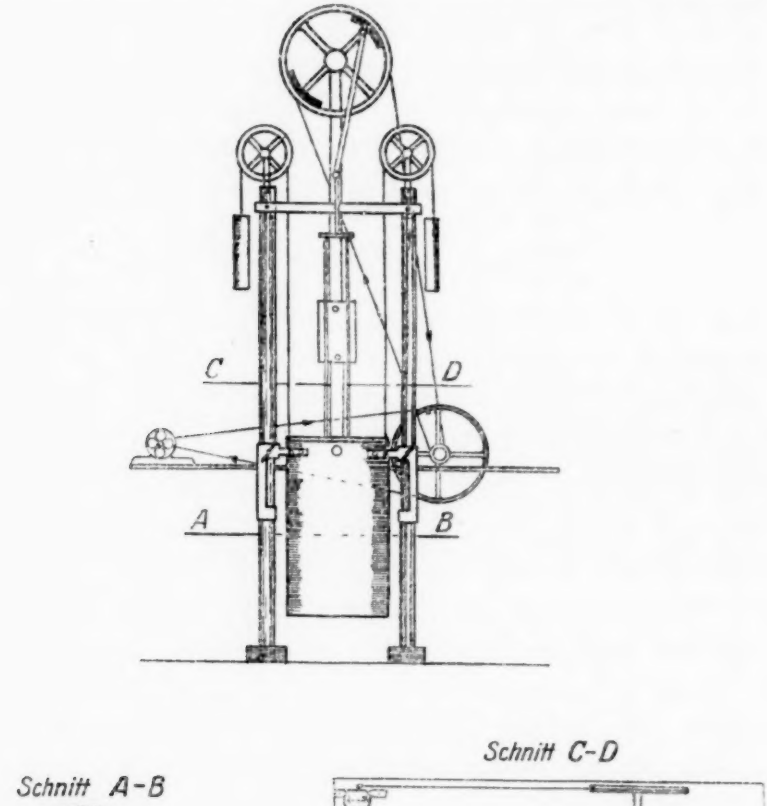


Fig. 2.

Visierkanal frei, mit Glimmerfenstern gegen das Paraffinöl, von hinten beleuchtet, zur Ablesung des Meniskus in der Pyknometercapillare (in Schnitt *C—D*, Fig. 2, ist der Kanal gestrichelt angedeutet). Da der Meniskus bei gegebener Brommenge sich mit T_1 verschiebt, so war das eiserne Gefäß mit dem Thermostaten und Rührwerk durch Gegengewichte ge-

halten, beweglich über zwei Rollen aufgehängt, geführt an zwei Eisenstangen.

Der nicht eintauchende Teil der Capillare M wird (Fig. 3) von einem längs ihr verschiebbaren rundgebogenen Rheotannetz über T_1 erhitzt.

Aus den Temperaturen am Knie der Capillare und am unteren Ende des Heiznetzes ward der Mittelwert genommen, und als Temperatur des nicht in den Thermostaten eintauchenden Teiles der Meßcapillare M eingesetzt. Die Temperaturverteilung längs des Gefäßes D und der Capillare K maß ein Pt–PtRh-Thermoelement, dessen Anschlußstellen in Eis lagen. Im Gefäß D wurde die Temperatur über je 3 cm, längs der horizontalen Capillare über je 6 cm gemessen.

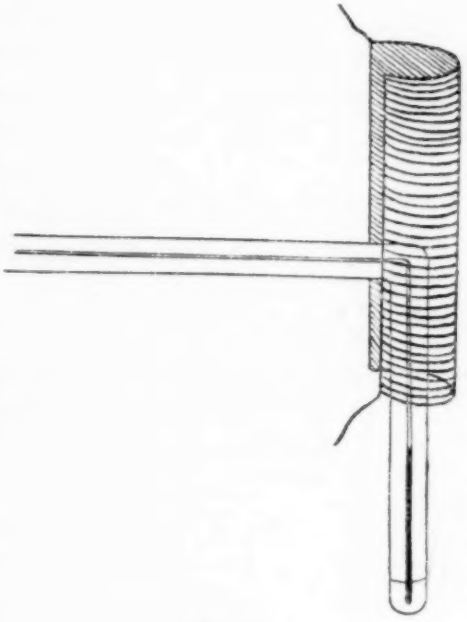


Fig. 3.

Die Höhe h^1 der Bromsäule in der Capillare M (Abstand des Meniskus von der unteren Marke 2) wurde mit dem Kathetometer bestimmt.

Das bei der ersten Versuchsreihe erzielte Vakuum im Apparat betrug nur einige Zehntel Millimeter und dieser geringe Fremdgasrest genügte zur Störung durch Gaskissenbildung. Deshalb ließ man das Gleichgewicht nur durch Abdampfen von Brom sich einstellen.

Das Dampfgefäß D ward auf etwa 300° C gebracht und zugleich die Heizung über der horizontalen Capillare in Gang gesetzt. Dabei kondensierte sich Brom in der Meßcapillare M. War die Temperatur von D konstant geworden, und der mobile Thermostat auf die gewünschte Badtemperatur gebracht, so ward er über die Capillare M geschoben, bis der Meniskus des Broms eintauchte. Zugleich zog man das verschiebbare Heiznetz bis dicht an den Spiegel der Badflüssigkeit heran. Dann stellte sich das Gleichgewicht ein, was durch zeitweiliges

Ablesen des Bromstandes bis zu seiner Konstanz verfolgt wurde.

Die Einstellung dauerte etwa 1—1½ Stunden. Die Länge dieser Zeit mag auf die Kleinheit der Dampf aussendenden Bromoberfläche in der Capillare und auf den langen, engen Capillarenweg, den der Dampf zu passieren hat, zurückzuführen sein, wohl auch auf den Einfluß des Fremdgases. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde der Temperaturabfall längs des Gefäßes und der horizontalen Capillare gemessen, und die Temperaturen im vertikalen Heiznetz und im Thermostaten abgelesen. Dann macht man eine letzte endgültige Ablesung des Meniskus, fährt den Thermostaten herunter und liest auch die Lage der unteren Marke gegen das Kathetometer ab. Die Differenz beider Ablesungen ergibt h^1.

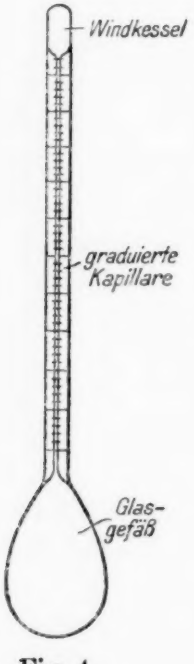


Fig. 4.

Damit sind alle durch Messung ermittelbaren Daten bekannt. Will man, wie es hier geschah, die Dampfdrucke berechnen, so bedarf man der Dichtekurve des flüssigen Broms für das in Frage kommende Intervall. Es waren bisher nur vier Punkte bekannt.

d^0_4 — 3,186 (Pierre 1848; Quincke 1868);

d^{20}_4 — 3,120 (Pierre 1848);

d^{25}_4 — 3,1023 (Andrews; Carlton 1907);

$d\,\frac{\text{Siedepunkt}}{4}$ — 2,9483 (Ramsay 1880).

Andere, für unser Meßbereich wichtige Punkte bestimmten wir dilatometrisch. Das graduierte, mit Hg ausgewogene Dilatometer (Fig. 4) wurde mit Br beschickt, an der Strahlpumpe abgeschmolzen, und im Wasserthermostaten der Brommeniskus mit der Lupe auf 0,1 mm abgelesen. Zwei Messungen lieferten folgende Zahlen (Tabelle 2):

Tabelle 2.

Eingewogen: 19,5167 g Brom

Temperatur in °	Skalenteil		Dichte
	Versuch I	Versuch II	
25,15	3,10	3,10	3,1006
30,15	4,73	4,73	3,0836
34,45	6,13	6,15	3,0689
39,85	8,00	8,00	3,0499
44,35	9,52	9,52	3,0345
47,85	—	10,70	3,0227
51,55	12,04	12,04	3,0093

In der Kurve (Fig. 5) bezeichnen die Kreuze die bekannt gewesenen, die Ringe die neubestimmten Werte.

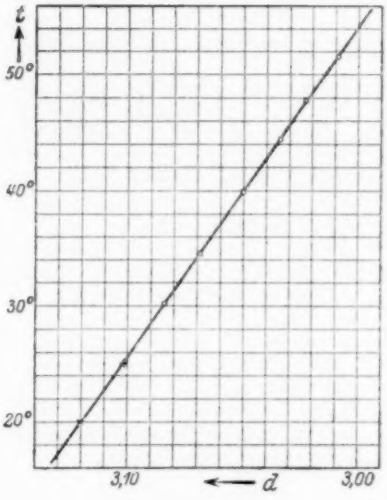


Fig. 5.

Aus den abgelesenen h^1 und der in Tabelle 1 angegebenen Volumgraduierung der Capillare berechnet sich v^1. Mit der T_1 entsprechenden Dichte multipliziert gibt es $v^1 d^1$, die Menge des flüssigen Broms, die dann von $G = 0{,}9178$ g abgezogen ward und die Dampfmenge $(G - v^1 d^1)$ ergab. Tabelle 3 gibt für einen Versuch den Temperaturabfall längs des Dampfgefäßes und der horizontalen Capillare. Die $\Sigma\left(\frac{v}{T}\right)$ für das Dampfgefäß wurden graphisch bestimmt, indem es als Zylinder mit Halbkugeln auf beiden Grundflächen betrachtet, und in

Volumina von je 3 cm Länge unterteilt wurde (Fig. 6). Die durch die Kurve und die Koordinatenachsen begrenzte Fläche

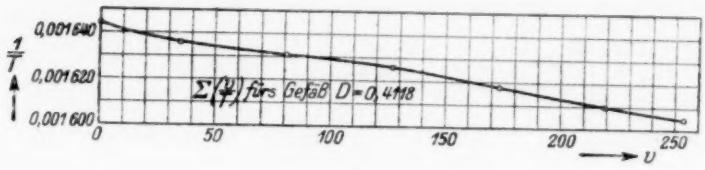


Fig. 6.

(Auszählen der Quadrate), vermehrt um das in der Figur fortgelassene 0,001600.253,5, ergibt $\Sigma \frac{v}{T}$ für das Gefäß D. Davon wurde $\left(\frac{v}{T}\right)$ des Bromröhrchens und Glasstabes mit 1,10 ccm abgezogen. Die mittlere Gefäßtemperatur T_M, berechnet aus: $\frac{253{,}5}{T_M} = \Sigma\left(\frac{v}{T}\right)$, diente als T.

Das $\frac{v}{T}$ für den Fortsatz berechnete sich aus seinem Volumen 1,988 ccm und einer Temperatur, die 5° unter der des Gefäßendes (in Analogie zu früheren Messungen des Temperaturabfalls im gleichen Ofen) angenommen wurden.

Tabelle 3

0 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm	15 cm	18 cm	Ende des Gefäßes
335	338	340	342	345	348	350	Beginn der Capillare

24 cm	30 cm	36 cm	42 cm	48 cm	54 cm	
428	438	352	203	160	135	
60 cm	66 cm	72 cm	78 cm	81 cm		Knie
130	124	124	115	175		

Für je 6 cm Länge der horizontalen Capillare wurde das Mittel aus den Temperaturen an den Enden genommen und diese $\frac{v}{T}$ summiert.

Das Dampfvolumen in der vertikalen Capillare wurde durch das Mittel der Temperatur am Knie und am unteren Heiznetzende dividiert.

Alle so ermittelten $\frac{v}{T}$ wurden als $\Sigma\left(\frac{v}{T}\right)$ zusammengefaßt, und der Druck berechnet nach:

$$p = \frac{(G - v^1 d^1)}{\frac{M}{R} \cdot \Sigma\left(\frac{v}{T}\right)}$$

Dieser Druck ist noch nach der Berthelotschen Zustandsgleichung zu korrigieren (vgl. I). Als kritischer Druck für Brom, der experimentell noch nicht bestimmt wurde, ward die von Walden[1]) berechnete Zahl $\pi_0 = 86{,}4$ Atm. benutzt.

Die Resultate der Versuchsreihe zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

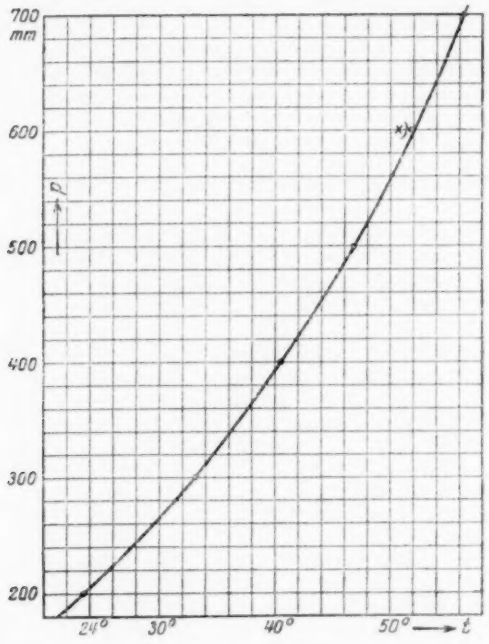
Nr.		t_{Th}	h	v	vd	G	$G-vd$	T_M	$\frac{v}{T}$	$p_{\text{gef.}}$	p_R
1	a)	34,8	10,47	0,1799	0,5518	0,9178	0,3660	573,9	0,4471	318,8	321
	b)	34,8	10,45	0,1798	0,5509	„	0,3662	572,4	0,4483	318,7	321
	c)	34,7	10,67	0,1798	0,5604	„	0,3574	588,6	0,4362	319,2	320
2	a)	40,3	8,66	0,1546	0,5712	„	0,4466	584,5	0,4388	396,4	397
	b)	40,2	8,55	0,1530	0,4664	„	0,4514	570,6	0,4495	391,2	396
	c)	40,0	9,24	0,1627	0,4961	„	0,4217	607,2	0,4228	388,5	393
3	a)	44,0	7,40	0,1372	0,4165	„	0,5013	594,9	0,4313	452,6	453
	b)	44,5	6,71	0,1278	0,3876	„	0,5308	575,0	0,4453	463,5	461
	c)	44,6	7,21	0,1346	0,4082	„	0,5096	591,9	0,4343	456,9	462
4	a)	51,5	4,59	0,0957	0,2880	„	0,6298	615,6	0,4193	584,7	584
	b)	51,7	4,70	0,0974	0,2930	„	0,6248	630,8	0,4098	593,5	588
	c)	51,6	4,71	0,0975	0,2935	„	0,6343	624,8	0,4111	591,3	586

t_{Th} = Temperatur im Thermostaten; h = Abstand des Brommeniskus von der unteren Marke; v = Volumen des flüssigen Broms; vd = Volumen des flüssigen Broms mal seiner Dichte; T_M = mittlere Temperatur im großen Hauptgefäß; $\Sigma\left(\frac{v}{T}\right)$ = alle $\frac{v}{T}$ des gesamten Gasraumes. $p_{\text{gef.}}$ = der gefundene, nach Berthelot reduzierte Druck; p_R = Vergleichswerte, entnommen der nach Ramsays Werten gezeichneten Dampfdruckkurve des Broms. Fig. 7 stellt sie für das hier in Betracht kommende Bereich dar.

Das Kathetometer zeigte während der Messungen bisweilen Unregelmäßigkeiten in seinen Angaben. Die Versuche der ersten Reihe sind deshalb als Vorversuche zu bewerten. Zwischen

[1]) Z. f. physik. Chem. 66, 422 (1909).

der ersten und zweiten Versuchsreihe wurde das Kathetometer bei der Firma Fuess neu instand gesetzt.



*) Dieser Wert Ramsays: $p = 600$ mm für 51,95° wurde, weil herausfallend, beim Zeichnen der Kurve nicht berücksichtigt.

Fig. 7.

Zweite Versuchsreihe

Mit dem nun zuverlässigen Kathetometer wurde eine zweite Versuchsreihe ausgeführt. Es sollte dabei auch eine Erreichung des Gleichgewichts durch Kondensation versucht werden.

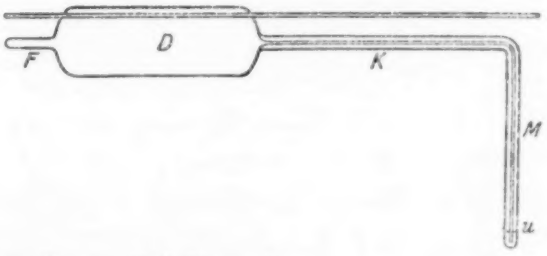
Vorbereitung und Abänderung.

Das Hauptgefäß wurde etwas abgeändert (Fig. 8) und neu ausgewogen. Da das Thermoschutzrohr durch das Gefäß hindurch bis zum Fortsatzende geführt wurde, so ließen sich jetzt die Temperaturen des Gefäßendes und des Fortsatzes, die vordem geschätzt werden mußten, messen.

Die horizontale Verbindungscapillare wurde kürzer und weiter gemacht als ursprünglich. Die Meßcapillare M wurde etwas verändert (Marken erneuert und versetzt) und abermals kalibriert (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Entfernung von der unteren Marke u in cm	Volumen bis dahin in cmm
2,52	62,1
4,11	87,1
5,75	113,5
6,56	125,5
7,22	134,4
8,97	158,3
10,30	176,8
11,96	200,4



D = Dampfraum (252,62 ccm).
K = Kreutzstück (bis zum Knie 1,62 ccm).
F = Fortsatz (1,81 ccm).
M = Meßcapillare (Gesamtvolumen bis zum Knie: 0,7278 ccm).

Fig. 8.

Das Brom wurde wie vordem gereinigt (99,84%) und in den durch Erhitzen und Auspumpen mit der Diffusionspumpe getrockneten Apparat eingebracht. Das Vakuum wurde durch Ausbleiben der Entladung in einem Entladungsröhrchen geprüft. Dann wurde der Apparat zugeschmolzen.

Die Beheizung der horizontalen Capillare wurde neu gewickelt, weniger dicht an das Hauptgefäß D herangeführt und die einzelnen Windungen zweckmäßiger verteilt, im Ofen weiter, außerhalb des Ofens dichter aneinandergelegt, so daß sich die Temperatur günstiger verteilte. Tabelle 6 zeigt die Temperaturverteilung für einen der Versuche.

Tabelle 6.

0 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm	15 cm	18 cm	Ende des Gefäßes
318	319	320	320	320	320	319	Beginn der Capillare

23 cm	28 cm	33 cm	38 cm	43 cm	48 cm	53 cm	58 cm	63 cm
319	315	306	346	300	285	243	206	216

Versuche

Je fünf Versuche wurden bei den Temperaturen 35°, 40° 45° und 51° des Thermostaten ausgeführt, bei einer Ofentemperatur von etwa 300°, außerdem bei der Ofentemperatur von etwa 400° je drei Versuche bei den Thermostattemperaturen 45° bzw. 51° und drei für die Ofentemperatur 500°, und die Thermostattemperatur 51°. Bei den höheren Ofentemperaturen wurden aus Genauigkeitsgründen nur die höheren Bromdrucke verwandt.

Alle diese Versuche sind Verdampfungsversuche. Sie verliefen, wie beim ersten Male, ohne Störung. Das Gleichgewicht stellte sich in 1—1½ Stunden ein. Mit Kondensation wurde nicht gearbeitet; denn dabei traten, wie bei der ersten Reihe, Störungen ein. Innerhalb 3—4 Stunden war eine Einstellung des Gleichgewichts nicht zu erreichen.

Dabei wurde folgendes beobachtet:

1. Zu Beginn des Kondensationsversuches trat wohl Kondensation ein, hörte aber bald wieder auf, ohne daß das Gleichgewicht erreicht wurde.

2. Wurde der Thermostat weit über die Capillare geschoben, so daß die Fläche, an der Kondensation erfolgen konnte, größer wurde, so begünstigte das den Fortgang der Destillation, doch nicht bis zur Erreichung des Gleichgewichtes.

3. Wurde der Thermostat heruntergefahren, das flüssige Brom also von der höheren Temperatur des Thermostaten auf die tiefere Zimmertemperatur gebracht, so erfolgte weitere Kondensation.

Diese Erscheinungen erklären sich zwanglos mit Luft im Gefäß, die von dem in die Meßcapillare destillierenden Dampf mitgeführt und dort angereichert wird. Man braucht, um die Unterbrechung der Destillation zu erklären, nur anzunehmen, daß der Bromdampf in der Capillare mit so viel Luft gemengt ist, daß der Partialdruck des Broms in diesem Gemisch bis unmittelbar an die Oberfläche des flüssigen Broms heran gerade gleich dem Dampfdruck des flüssigen Broms bei der Temperatur des Thermostaten ist. Dann kann Kondensation nur nach Maßgabe der Diffusion erfolgen.

Ein Luftrest im Apparat stammt wohl am wenigsten vom

Auspumpen her, das sehr weit getrieben wurde. Dagegen kommen in Betracht: Luft aus dem Bromröhrchen vom Einfüllen des Broms her, Adsorptionsschichten am Quarz und an den Glaswänden des Bromröhrchens und des mit eingeschmolzenen Glasstabes, Fremdstoffe aus dem benutzten Brom selbst, das ja nicht 100 prozentig war, nachträglich hineindiffundierter Wasserstoff.

Bei hochsiedenden Stoffen (S, Se, Te, schwerer flüchtige Metallverbindungen), für welche die Methode hauptsächlich Anwendung finden wird, fallen die meisten dieser Fehlerquellen fort, weil diese Stoffe nicht in ein besonderes Rohr vor dem Evakuieren des Apparates eingeschmolzen sein müssen.

Die Versuchsresultate der zweiten Reihe zeigt Tabelle 7 S. 224.

Meßgenauigkeit

Die Ablesungen mit dem benutzten Kathetometer am Apparat sind, wie geprüft wurde, innerhalb der Grenzen von 0,3 mm reproduzierbar. Der mögliche Fehler an h kann $\pm$ 0,15 mm betragen. Die Konstanz von t_{Th} war in einigen Fällen 0,1° C, meist besser. Die Ablesegenauigkeit der Dampfraumtemperaturen am Millivoltmeter ist $\pm$ 1° oder besser, ihre wahre Absolutgenauigkeit natürlich geringer.

Besprechung der Ergebnisse

Wie die Tabelle erkennen läßt, zeigen die Werte untereinander kleinere Abweichungen, als gegen die entsprechende Ramsaysche Zahl. Letztere Abweichungen sind fast durchweg negativ. Vielleicht rührt das daher, daß nur mit Abdampfen von Flüssigkeit, nicht mit Kondensation von Dampf gearbeitet wurde, man sich also dem Gleichgewicht nur von einer Seite her nähern konnte. Besonders groß sind die Abweichungen bei den Reihen II, 2 und III, 1. Vielleicht darf man das auf den verstärkten Einfluß des Fremdgases im Gefäß (Luftblase des Bromröhrchens) bei höheren Temperaturen zurückführen, sowie auf die Anwesenheit der Glasteile im Gefäß. Die Versuche bei 500° C der dritten Versuchsreihe (Tabelle 8) zeigen diese Abweichungen nicht. Dort ward das Brom nicht in Glas, sondern in Quarz eingeschmolzen.

Tabelle 7.

Nr.	t_{Th}	h	v	vd	G	$G-vd$	T_M	$\frac{v}{T}$	$p_{gef.}$	p_R[1]	Mittle weis gege
I. Versuche bei 300° C — Ofentemperatur											
1 a)	35,75	9,78	0,1696	0,5195	0,8891	0,3696	588,7	0,4344	331,4	332	
1 b)	35,75	9,78	0,1696	0,5195	„	0,3696	587,4	0,4354	331,2	332	
1 c)	35,75	9,96	0,1721	0,5272	„	0,3619	595,8	0,4296	328,1	332	
1 d)	35,90	9,84	0,1704	0,5220	„	0,3671	595,4	0,4296	332,8	334	
1 e)	35,90	9,78	0,1696	0,5195	„	0,3696	597,7	0,4275	336,7	334	
2 a)	39,15	8,49	0,1510	0,4608	„	0,4283	585,2	0,4367	382,0	380	
2 b)	39,15	8,68	0,1535	0,4684	„	0,4207	597,6	0,4276	383,2	380	
2 c)	39,10	8,66	0,1532	0,4675	„	0,4216	591,7	0,4317	380,4	379	
2 d)	39,15	8,83	0,1554	0,4743	„	0,4148	602,3	0,4242	380,9	380	
2 e)	39,10	8,42	0,1501	0,4580	„	0,4311	580,4	0,4400	381,6	379	
3 a)	45,2	6,40	0,1230	0,3727	„	0,5164	598,1	0,4272	470,7	472	
3 b)	45,3	6,17	0,1194	0,3617	„	0,5274	586,7	0,4361	470,9	473	
3 c)	45,2	6,30	0,1214	0,3679	„	0,5212	592,4	0,4319	470,0	472	
3 d)	45,2	6,34	0,1220	0,3698	„	0,5193	594,1	0,4308	469,3	472	
3 e)	45,2	6,26	0,1208	0,3661	„	0,5230	587,6	0,4348	468,4	472	
4 a)	51,15	3,85	0,0830	0,2499	„	0,6392	593,1	0,4312	577,0	578	
4 b)	51,2	3,85	0,0830	0,2499	„	0,6392	593,2	0,4312	577,0	579	
4 c)	51,2	3,92	0,0841	0,2532	„	0,6359	596,8	0,4287	577,2	579	
4 d)	51,2	3,83	0,0827	0,2490	„	0,6401	590,6	0,4325	575,9	579	
4 e)	51,2	3,80	0,0822	0,2475	„	0,6416	591,1	0,4322	577,7	579	
II. Versuche bei 400° C — Ofentemperatur											
1 a)	51,2	5,58	0,1101	0,3315	0,8891	0,5576	683,1	0,3743	580,3	579	
1 b)	51,2	5,61	0,1106	0,3329	„	0,5562	681,1	0,3753	577,3	579	
1 c)	51,2	5,62	0,1108	0,3334	„	0,5557	683,9	0,3738	579,0	579	
2 a)	45,2	8,05	0,1452	0,4400	„	0,4491	686,1	0,3731	469,2	472	
2 b)	45,2	8,06	0,1453	0,4404	„	0,4487	687,1	0,3728	469,2	472	
2 c)	45,2	8,05	0,1452	0,4400	„	0,4491	685,8	0,3734	468,8	472	
III. Versuche bei 500° C — Ofentemperatur											
1 a)	51,2	7,41	0,1369	0,4125	0,8891	0,4769	791,9	0,3231	575,4	579	
1 b)	51,2	7,43	0,1373	0,4131	„	0,4760	793,2	0,3227	575,1	579	
1 c)	51,2	7,39	0,1369	0,4419	„	0,4772	795,1	0,3223	577,3	579	

[1]) Frau Dr. Berneis-Wolff† hat früher hier auf Veranlassung von Tr die Dampfdrucke von Brom nach der dynamischen Methode (vgl. Trautz Baisch, Z. f. Elektrochem. 1908) gemessen. Die Werte liegen höher als die gefundenen, auch höher als die Ramsayschen Werte. Wahrscheinlich handel sich damals um ganz reines, 100 prozent. Brom (dargestellt aus $KBrO_3$), währen hier benutzte nicht 100 prozent. war. Die Berneis-Wolffschen Zahlen sind veröffentlicht, da Einzelheiten der Messungen und der Berechnungen nachtr nicht mehr festzustellen waren.

Dritte Versuchsreihe

Die zweite Versuchsreihe wurde bei 500° C des Heräusofens abgebrochen, um solchen Unzuträglichkeiten, die das Erweichen der ins Quarzgefäß eingeschmolzenen Glasteile (Bromröhrchen und Glasstab), sowie ihre Angreifbarkeit durch Brom, verursachen könnten, aus dem Wege zu gehen.

Bei der dritten Versuchsreihe wurde das Brom in ein Quarzröhrchen eingeschmolzen und zu seiner Zertrümmerung ein Quarzstab benutzt. Apparatdimensionen und Versuchsanordnungen blieben im wesentlichen die gleichen wie vorher. Das Fortsatzvolumen betrug 1,716 ccm. Bromröhrchen und Quarzstab nahmen einen Raum von 1,09 ccm ein. In den hinteren Teil des Ofens wurde diesmal bis dicht an den Gefäßfortsatz heran eine Chrom-Nickelheizspirale geschoben, so daß die Temperatur über das ganze Gefäß hin konstant erhalten werden konnte. Die dritte Versuchsreihe sollte eine Anwendung der Methode zur Messung von Dissoziationsgraden zeigen.

Dabei gingen wir zunächst von einer Ofentemperatur aus, für die man (praktisch) noch keinen Zerfall zn erwarten hatte und steigerten dann die Temperatur des Ofens bis in das Gebiet nachweislichen Zerfalls. Als jene „tiefste" Ausgangstemperatur benutzten die Herren Bodenstein und Kramer[1]) bei ihrer Messung des Bromzerfalls 700° C.

Bei den vorliegenden Messungen (Tabelle 8) gingen wir von 500° C aus. Als Druck wurde aus Genauigkeitsgründen nur der höchste gemessene Druck der zweiten Versuchsreihe, also der Dampfdruck des Broms bei etwa 51° benutzt. Der Gang der Versuche blieb der gleiche, ebenso zunächst die Berechnung. Es wurde aus den Versuchsdaten wie bei den vorhergehenden Reihen der Druck berechnet, und zwar immer unter Zugrundelegung des normalen Molekulargewichtes für den Bromdampf. Das Eintreten merklicher Dissoziation mußte sich dann in Form eines zu niedrig gefundenen Druckes bemerkbar machen. Dies trat bereits bei 600° C des Ofens ein, wie die Zahlen der Tabelle 8 zeigen.

---

[1]) Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 327 (1916).

Tabelle 8

Nr.	t_{Th}	h	v	vd	G	$G-vd$	T_M	$\frac{v}{T}$	$p_{\text{gef.}}$	p_R
				I. Versuche bei etwa 500° C — Ofentemperatur						
1	51,25	5,62	0,1107	0,3331	0,8127	0,4796	793,7	0,3229	579,2	580
2	51,25	5,57	0,1100	0,3310	„	0,4817	790,8	0,3282	580,0	580
3	51,25	5,59	0,1102	0,3317	„	0,4810	794,8	0,3221	582,0	580
4	51,25	5,58	0,1101	0,3312	„	0,4815	793,1	0,3229	581,3	580
5	51,25	5,64	0,1110	0,3340	„	0,4787	795,2	0,3220	579,5	580
				II. Versuche bei etwa 600° C — Ofentemperatur						
1	51,2	6,89	0,1298	0,3907	0,8127	0,4220	900,1	0,2847	578,0	579
2	51,2	6,88	0,1297	0,3904	„	0,4223	896,1	0,2856	576,6	579
3	51,2	6,86	0,1294	0,3894	„	0,4233	898,6	0,2852	578,9	579
4	51,2	6,84	0,1292	0,3888	„	0,4239	895,1	0,2863	577,5	579
				III. Versuche bei etwa 700° C — Ofentemperatur						
1 [1])	51,2	7,978	0,1442	0,4340	0,8127	0,3787	995,7	0,2566	575,8	579
				IV. Versuche bei etwa 750° C — Ofentemperatur						
1	51,2	8,34	0,1490	0,4485	0,8127	0,3642	1035,3	0,2471	574,9	579
2	51,2	8,35	0,1492	0,4492	„	0,3635	1036,3	0,2470	574,3	579
3	51,2	8,33	0,1489	0,4484	„	0,3643	1037,3	0,2467	576,1	579
4	51,2	8,32	0,1488	0,4480	„	0,3647	1036,3	0,2468	576,4	579
				Kontrollversuche bei etwa 500° C — Ofentemperatur						
1	51,25	5,54	0,1094	0,3294	0,8127	0,4833	792,1	0,3236	582,3	580
2	51,25	5,58	0,1100	0,3313	„	0,4814	790,7	0,3241	579,1	580
3	51,25	5,63	0,1109	0,3336	„	0,4791	792,1	0,3236	577,3	580

Für die sämtlichen Versuche bei 500° C liefert die Mittelnahme zwischen den gefundenen Drucken:

$$p_m = 580{,}1 \text{ statt } 580 \text{ mm}$$

Hier war also noch keine merkliche Dissoziation festzustellen.

Für die höheren Ofentemperaturen dagegen wurden Druckdifferenzen gefunden.

[1]) Nach Vollendung dieses Versuches schmolz der Heizdraht der Wicklung über der horizontalen Capillare durch. Die weiteren Versuche wurden mit einem von Heräus gelieferten, im Vakuum geschmolzenen Chromnickeldraht ausgeführt.

Für etwa 600° C Ofentemperatur betrug der Mittelwert der Drucke:

$$\underline{p_m = 577{,}8 \text{ statt } 579 \text{ mm}}$$

Die dazu gehörige mittlere Temperatur des Gasraumes findet man, wenn man V, das Gesamtvolumen des Dampfes (das für alle Versuche praktisch das gleiche ist), durch das Mittel aller $\Sigma\left(\frac{v}{T}\right)$ dividiert.

Man erhält:

$$T_m = \frac{V}{\Sigma\left(\frac{v}{T}\right)_m} = \frac{255{,}47}{0{,}2855} = 894{,}9^0 \text{ abs.}$$

Der bei dieser Temperatur vorhandene Dissoziationsgrad α kann berechnet werden nach:

$$p' = \frac{p_0}{1 + \alpha}$$

wo p' der gefundene, zu geringe, p_0 der wirklich herrschende Druck, also der Dampfdruck des Broms bei 51,2° ist. Es ist also:

$$\alpha = \frac{p_0 - p'}{p'}$$

Dann ist K_p (p in Atmosphären gerechnet):

$$K_p = p_0 \left(\frac{4\,\alpha^2}{1 - \alpha^2}\right)$$

Daraus findet man $\lg K_p$, das mit dem aus der von den Herren Bodenstein und Kramer benutzten Gleichung:

$$\lg K_p = -\frac{10100}{T} + 1{,}75 \lg T - 0{,}000409\,T + 4{,}726 \cdot 10^{-8} T^2 + 0{,}548$$

errechneten zu vergleichen ist. In Tabelle 9 sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle 9.

T_m	p'	p_0	$\lg K_{p\,\text{gef.}}$	$\lg K_{p\,\text{ber.}}$
894,9	577,8	579	− 5,0	− 5,9
995,7	575,8	579	− 4,0	− 4,7
1034,8	575,4	579	− 3,9	− 4,3

$T_m = \frac{V}{\Sigma\left(\frac{v}{T}\right)_m}$ = die aus Gesamtgasvolumen und dem mittleren

$\Sigma\left(\frac{v}{T}\right)$ erhaltene Temperatur; p' = der gefundene Druck; p_0 = der wirklich herrschende Druck (Dampfdruck); $\lg K_{p\,\text{gef.}}$ und $\lg K_{p\,\text{ber.}}$ = das gefundene bzw. berechnete $\lg K_p$.

Zerfallsmessungen bei höheren Temperaturen des Ofens wurden aus Genauigkeitsgründen nicht ausgeführt, weil das für die Genauigkeit — bei bestimmten einmal gegebenen Apparatdimensionen und festgehaltener Thermostattemperatur — maßgebende $(G - v^1 d^1)$ mit steigender Temperatur immer kleiner wird.

Dagegen wurden zum Schluß noch drei Kontrollmessungen bei 500° C ausgeführt, die im Mittel

$$p_m = 579{,}5 \text{ statt } 580 \text{ mm}$$

ergaben. Der Unterschied gegen die Anfangsversuche fällt in die Fehlergrenzen. Es können also während der Messungen bei höheren Temperaturen keine bleibenden Störungen eingetreten sein (z. B. Hineindiffundieren von Wasserstoff in nennenswertem Betrage).

Diese Methode, die es gestattet, selbst so kleine Zerfallsgrade, wie die vorliegenden, zu erkennen, und der Größenordnung nach zu bestimmen, ist für Messungen von Zerfallsgraden gut zu verwenden. Sie kann leicht noch etwas verfeinert werden durch entsprechende Variation der Apparatdimensionen (engere Meßcapillare, größeres Reaktionsgefäß). Wünschenswert, für Messungen bei sehr hohen Temperaturen, wäre ein geeigneteres Gefäßmaterial als Quarz.

Literaturverzeichnis

W. Ramsay u. Young, J. Chem. Soc. **49**, 453 (1886).
M. Bodenstein u. Kramer, Z. f. Elektrochem. **22**, 327 (1916).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i/Pr.

Über die Erscheinung der Ring–Ketten-Tautomerie bei δ-Aldehydsäuren und δ-Ketonaldehyden

Von

Hans Meerwein

(Nach Versuchen von **H. Bräke, W. Komant** und **H. Morschel**)

(Eingegangen am 2. April 1927)

A. Untersuchungen über δ-Aldehydsäuren

In einer kurzen Mitteilung habe ich darüber berichtet[1]), daß aliphatische Aldehyde, sofern sie an dem der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom enthalten, die Fähigkeit besitzen, sich ebenso wie Malonester, Acetessigester und andere Verbindungen von mehr oder weniger stark ausgeprägtem tautomerem Charakter, an ungesättigte Verbindungen anzulagern. Mit α,β-ungesättigten Aldehyden und Ketonen entstehen so 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH{=}CH.CO.C_6H_5 \\ + \\ (CH_3)_2CH{-}CHO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH{-}CH_2.CO.C_6H_5 \\ | \\ (CH_3)_2C{-}CHO \end{matrix},$$

die Anlagerung aliphatischer Aldehyde an α,β-ungesättigte Säureester führt zu einer einfachen Synthese von δ-Aldehydsäuren.

Aus Gründen, welche sich im weiteren Verlauf der Arbeit ergeben werden, haben wir uns besonders eingehend mit der Anlagerung von Isobutyraldehyd an Benzalmalonsäureester und diesem nahe verwandte Säureester beschäftigt. Die Anlagerung erfolgt ganz glatt mit einer Ausbeute von 80%

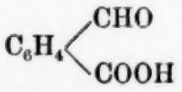
[1]) Ber. **53**, 1829 (1920).

und liefert nach dem Verseifen und der Abspaltung von CO_2 die β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutar-aldehydsäure (II):

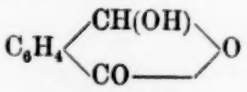
$$C_6H_5.CH{=}C(CO_2CH_3)_2 + (CH_3)_2CH{-}CHO \longrightarrow \text{I. } C_6H_5.CH(CH(CO_2CH_3)_2)-(CH_3)_2C(CHO) \longrightarrow \text{II. } C_6H_5.CH(CH_2.CO_2H)-(CH_3)_2C(CHO)$$

Die durch diese Synthese erreichte leichte Zugänglichkeit der bisher kaum bekannten δ-Aldehydsäuren, verbunden mit der Möglichkeit, das Molekül durch Einführung verschiedener Gruppen nahezu beliebig zu variieren, hat mich veranlaßt, die schon von vielen Seiten eingehend bearbeitete Erscheinung der Ring–Ketten-Tautomerie bei γ- und δ-Aldehydsäuren nochmals in Angriff zu nehmen.

Bekanntlich zeigen die γ- und δ-Aldehyd- und Keton-säuren, wie die o-Phthalaldehydsäure, die Opiansäure, Lävulinsäure u. a., den Charakter tautomerer Substanzen, insofern, als sie bei manchen Reaktionen Abkömmlinge der normalen Aldehyd- und Keton-säuren, bei anderen Umsetzungen dagegen Derivate der isomeren, ringförmigen γ- und δ-Oxylactone liefern. Man kann also von einer Ring–Ketten-Tautomerie dieser Verbindungen sprechen, die sich z. B. bei der Phthalaldehydsäure durch folgende Formeln ausdrücken läßt:



Aldehydsäureform



Oxylactonform

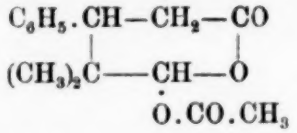
Die weitaus größte Mehrzahl der bekannten γ- und δ-Aldehyd- und Keton-säuren sind zweifellos in fester Form, wahrscheinlich auch in Lösung, wahre Aldehyd- und Keton-säuren, nur bei einigen wenigen, so bei der Nitro- und Brom-opiansäure, der 3-Nitro-o-phthal-aldehydsäure[1]), sowie einigen von Blaise und Courtot[2]) dargestellten aliphatischen Aldehydsäuren scheint, wenigstens in Lösung, die Oxylactonform zu überwiegen. In keinem Falle sind bisher die beiden Formen

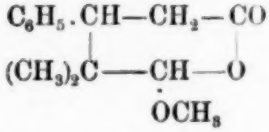
[1]) Wegscheider, Ber. **36**, 1541 (1903); Monatsh. **26**, 1231 (1905); Wegscheider u. Späth, Monatsh. **37**, 278 (1916).

[2]) Bl. [3] **35**, 991 (1906).

nebeneinander aufgefunden worden[1]), noch konnte das Bestehen einer Gleichgewichtsisomerie im Schmelzfluß oder in Lösung einwandfrei nachgewiesen werden.

Die von uns untersuchte β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydsäure (II) schließt sich in ihrem Verhalten den bekannten γ- und δ-Aldehydsäuren an. Sie ist zweifellos, wenigstens in fester Form, eine wahre Aldehydsäure, löst sich leicht und ohne Verzögerung in Sodalösung, gibt mit Hydroxylamin sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung eine normale Oximsäure, mit Phenylhydrazin eine Phenylhydrazon-carbonsäure, welche ebenso wie die Aldehydsäure selbst in Sodalösung leicht und sofort löslich sind. Ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reduziert. Andererseits liefert die Aldehydsäure, ebenso wie die o-Phthalaldehydsäure, Opiansäure, Mucobromsäure und die anderen γ-Aldehydsäuren, beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid eine Pseudo-acetylverbindung (III), beim Verestern mit Alkohol und Salzsäure einen Pseudoester (IV), verschieden von dem normalen Ester, der sich aus dem Dicarbonsäureester I durch halbseitige Verseifung und CO_2-Abspaltung gewinnen läßt.

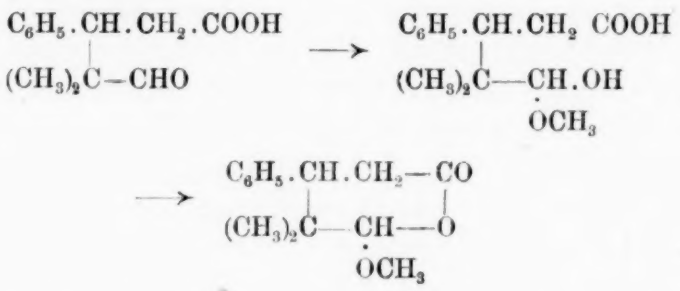
III.


IV.


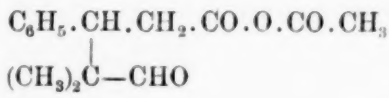
Die beiden Pseudoverbindungen sind nach ihrem ganzen Verhalten unzweifelhaft Abkömmlinge der Oxylactonform, womit jedoch keineswegs gesagt ist, daß sie auch direkt aus der Oxylactonform entstanden sind. Vielmehr können sie ebensogut aus der normalen Aldehydsäure durch Anlagerung der Reagentien

[1]) Ob die gelbe und farblose Form der Benzil-o-carbonsäure wirklich, wie es Hantzsch und Schwiete [Ber. 49, 213 (1915)] annehmen, der Diketon- und Oxylactonform entsprechen, scheint mir noch nicht einwandfrei bewiesen. Unvereinbar mit dieser Annahme ist die Graebesche Beobachtung [Ber. 23, 1345 (1890)], daß beide Formen, in Alkali gelöst, durch vorsichtigen Säurezusatz unverändert zurückgewonnen werden. Die interessanten Beobachtungen von Schönberg [Ber. 55, 1174, 3746, 3753 (1922)] über gelbe und farblose Formen einiger Benzile lassen eine Wiederaufnahme der Untersuchungen über die Benzil-o-carbonsäure wünschenswert erscheinen; vgl. auch Kon, Stevenson und Thorpe, Soc. 121, 650 (1922).

(Alkohol bzw. Essigsäureanhydrid) an die Aldehydgruppe und darauffolgende Abspaltung von Wasser bzw. Essigsäure hervorgegangen sein, z. B.:

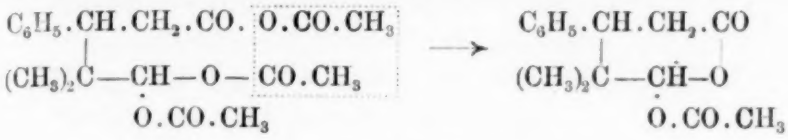


Für die Bildung der Pseudoacetylverbindung ließen sich für einen derartigen Reaktionsverlauf sogar experimentelle Anhaltspunkte gewinnen. Behandelt man nämlich die Aldehydsäure mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, so entsteht neben der krystallinischen, ziemlich reaktionsträgen Pseudoacetylverbindung (III) eine isomere ölige, äußerst umsetzungsfähige Substanz, die nach ihrem Verhalten und ihren Umwandlungen als das gemischte Anhydrid der Aldehydsäure und Essigsäure (V)



anzusprechen ist. Dasselbe geht rasch beim Erhitzen, langsam schon beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur in die krystallinische Pseudoacetylverbindung über. Im Hinblick auf die eben erörterte Frage nach der Entstehung der Pseudoverbindungen aus den normalen Aldehydsäuren erregte diese Umwandlung unser Interesse und haben wir sie deshalb etwas genauer untersucht. Im Verlaufe dieser Untersuchung stellte es sich heraus, daß die Umlagerung nur erfolgt in Gegenwart einer kleinen Menge von Essigsäureanhydrid, das gewissermaßen als Katalysator dient. Bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid bleibt das gemischte Anhydrid auch beim Erhitzen auf 220° unverändert. Man wird daher annehmen müssen, daß die Umwandlung des gemischten Anhydrids in die Pseudoacetylverbindung derart vor sich geht, daß sich zuerst Essigsäureanhydrid an die Aldehydgruppe anlagert, und

daß das so gebildete Aldehyd-diacetat Essigsäureanhydrid in anderer Richtung wieder abspaltet:[1])

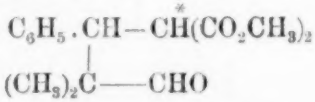


Damit ist die experimentelle Grundlage für die oben erörterte Möglichkeit der Entstehung der Pseudoverbindungen auch aus den wahren Aldehydsäuren geschaffen.

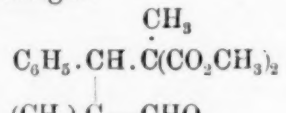
Somit hat sich bei der untersuchten Aldehydsäure die Existenz eine Oxylactonform, d. h. das Vorliegen einer Tautomerie bisher nicht mit Sicherheit nachweisen lassen.

Bekanntlich wird die Lactonbildung bei γ- und δ-Oxysäuren durch den Eintritt von Alkylgruppen in das Molekül außerordentlich begünstigt; besonders stark wirken in diesem Sinne, wie ich bei Gelegenheit anderer Untersuchungen feststellte[2]), Alkylgruppen in α-Stellung zur Carboxylgruppe. Es schien daher nicht ausgeschlossen, durch Vermehrung der Zahl der Alkylgruppen, speziell durch Einführung derselben in α-Stellung, auch bei der untersuchten Aldehydsäure die Neigung zur Ringbildung derart zu erhöhen, daß sich eine Isolierung der Oxylactonformen ermöglichen ließ.

Aus diesem Grunde haben wir in dem ursprünglichen Aldehyddicarbonsäureester

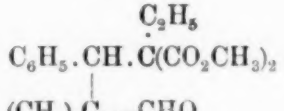


das mit einem * versehene saure Wasserstoffatom durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natrium und Halogenalkyl durch Alkyle ersetzt, wodurch wir ohne Schwierigkeit zu den Verbindungen



VI.

und VII.



gelangten. Der Erfolg war der erwartete.

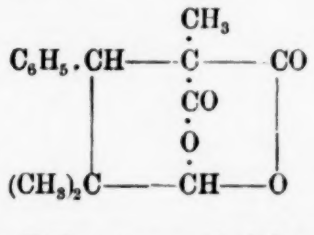
---

[1]) Vgl. Wegscheider u. Späth, Monatsh. **37**, 280 (1916).

[2]) H. Meerwein, dies. Journ. [2] **97**, 230 (1918).

Schon die Verseifung des methylierten Esters VI mit alkoholischer Kalilauge führte zu einem bemerkenswerten Ergebnis. Das als Hauptprodukt entstehende, in Alkohol schwer lösliche Dikaliumsalz besitzt zwar die erwartete Zusammensetzung; beim Ansäuern dieses Salzes erhält man jedoch nicht, wie bei der nicht alkylierten Verbindung, die zugehörige Dicarbonsäure, sondern eine um ein Mol. Wasser ärmere Verbindung. Dieselbe besitzt keine sauren Eigenschaften und löst sich auch bei längerer Einwirkung nicht in Sodalösung, löst sich dagegen langsam in Ätzalkalien. Die Verbindung verhält sich also wie ein Lacton, so daß ihr folgende Formel zuzuschreiben ist:

VIII.



Ähnlich gebaute Dilactone sind bereits von einer ganzen Anzahl von Keton-dicarbonsäuren, so von der Acetondiessigsäure[1]), der β-Acetylglutarsäure[2]), Phoronsäure[3]) usw. bekannt. Die Neigung zur Ringbildung ist bei der vorliegenden Aldehyd-dicarbonsäure so groß, daß dieselbe überhaupt nicht isoliert werden konnte; aus ihren Salzen abgeschieden geht sie sofort in das Dilacton über. Andererseits ist es uns nicht gelungen, die nicht alkylierte Aldehyd-dicarbonsäure in ein entsprechendes Dilacton zu verwandeln, ein Beweis für den starken Einfluß, den die in α-Stellung stehende Alkylgruppe auf die Tendenz zur Ringbildung ausübt.

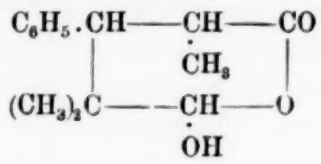
Durch geeignete Verseifung und CO_2-Abspaltung lassen sich aus den alkylierten Aldehyd-dicarbonsäureestern VI und VII die zugehörigen Aldehyd-monocarbonsäuren gewinnen.

Die so erhaltenen Verbindungen zeigen nicht den Charakter von Säuren und unterscheiden sich dadurch typisch von der nicht alkylierten, eingangs besprochenen Aldehydsäure.

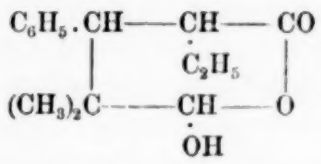
---

[1]) Volhard, Ann. Chem. **253**, 206 (1889); **267**, 48 (1892).
[2]) Emery, Ann. Chem. **295**, 94 (1897).
[3]) Anschütz u. Gillet, Ann. Chem. **247**, 110 (1888).

Mit Sodalösung tritt erst ganz allmählich Lösung ein; in Ätzalkalien sind sie dagegen leicht löslich und titrieren sich in alkoholischer Lösung wie normale Säuren, ohne daß zeitliche Neutralisationsphänomene zu beobachten sind. Dieses Verhalten spricht dafür, daß in diesen Verbindungen nicht die Aldehydsäuren, sondern die isomeren δ-Oxylactone von folgenden Formeln



IX.



und X.

vorliegen. Der Eintritt der Alkylgruppen hat also, wie erwartet, die Neigung zur Ringbildung derart gesteigert, daß nunmehr die Oxylactone die stabilen Formen darstellen.

Mit dieser Formulierung stimmt auch das übrige Verhalten der Verbindungen überein.

Was zunächst den Säurecharakter der Oxylactone betrifft, so sind sie (vorerst wurde nur die methylierte Verbindung genauer untersucht) äußerst schwache Säuren, weit schwächer als die nicht methylierte, wahre Aldehydsäure. Dies zeigt die folgende Gegenüberstellung der Dissoziationskonstanten der beiden Säuren in wäßriger Lösung bei 25°:

	Dissoziationskonstante
Aldehydsäure	$2{,}18 \cdot 10^{-5}$
Methylierte Aldehydsäure . . .	$4{,}40 \cdot 10^{-6}$

Der große Unterschied in den Dissoziationskonstanten spricht für eine verschiedene Konstitution der beiden homologen Säuren. Hierbei bleibt es unentschieden, ob der beobachtete saure Charakter der Oxylactone nicht vielleicht darauf beruht, daß in wäßriger Lösung ein Teil des Oxylactons zur Aldehydsäure, bzw. deren Hydrat aufgespalten wird. Notwendig ist diese Annahme keineswegs, da wir durch die Untersuchungen von Michaelis[1]) wissen, daß die Aldehydalkoholate und demzufolge wohl auch die Säureanlagerungsprodukte der Aldehyde, zu denen die Oxylactone zu rechnen sind, sauren Charakter besitzen. Eine Zunahme der Leitfähigkeit der wäßrigen Oxy-

[1]) Michaelis, Ber. 46, 3683 (1913).

lactonlösungen mit der Zeit, wie man sie bei einer Isomerisation oder hydrolytischen Aufspaltung hätte erwarten sollen, haben wir nicht beobachtet.

Wir haben weiter versucht, die Annahme einer verschiedenartigen Konstitution der alkylierten und nicht alkylierten Aldehydsäuren durch Bestimmung der Molekularrefraktion[1] und des Molekularvolumens zu stützen. Hierbei war ein entscheidendes Ergebnis durch einen unmittelbaren Vergleich zwischen den gefundenen und berechneten Werten der Molekularrefraktionen und Molekularvolumina bei dem komplizierten Bau der Verbindungen nicht zu erwarten. Zieht man jedoch von den für die methylierte Aldehydsäure gefundenen Werten die bekannten Werte für die CH_2-Gruppe ab ($MR_D = 4{,}62$, $MV = 16{,}1$), so mußte ein Vergleich der so erhaltenen Zahlen mit den für die nicht methylierte Aldehydsäure gefundenen Werten einen Anhaltspunkt für die gleichartige oder verschiedene Konstitution der beiden homologen Verbindungen ergeben, wenn nur die Bestimmungen der beiden Substanzen unter gleichen äußeren Bedingungen vorgenommen wurden. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis dieser Versuche.

	Molekularrefraktion		Molekularvolumen	
	Gef.	Ber. a. d. methyl. Säure	Gef.	Ber. a. d. methyl. Säure
Aldehydsäure	61,43	60,48	192,4	185,6
Methylierte Aldehydsäure .	65,10	—	201,7	—

Wie man sieht, entspricht das Ergebnis den Erwartungen. Die aus der methylierten Aldehydsäure durch Abzug des Wertes für die CH_2-Gruppe berechnete Molekularrefraktion der Aldehydsäure ist erheblich kleiner, als die an der Aldehydsäure selbst beobachtete, was auf eine verschiedenartige Konstitution der methylierten und nicht methylierten Aldehydsäure hinweist; ebenso deuten die Werte der Molekularvolumina darauf

[1]) Spektrochemische Untersuchungen von γ-Aldehyd- und Ketonsäuren und ihren Derivaten wurden von Auwers und Heinze (Ber. 52, 584 (1919)], sowie von Egerer und H. Meyer [Monatsh. **34**, 91 (1913)] ausgeführt.

hin, daß der Eintritt der Methylgruppe von einer starken Kontraktion des Moleküls begleitet ist, was auf eine eingetretene Ringbildung schließen läßt.[1])

Wenn demnach auch die physikalischen Konstanten der Aldehydsäure und ihres Methylderivats dafür sprechen, daß durch die Einführung der Methylgruppe eine Umwandlung der Aldehydsäureform in die Oxylactonform eingetreten ist, so liefern sie doch keinen sicheren Beweis für die angenommenen Konstitutionsformeln.

Ein bündiger Konstitutionsbeweis scheint mir dann gegeben, wenn nachgewiesen wird:

1. daß sich die Aldehydsäure und deren Alkylderivate bei chemischen Reaktionen verschieden verhalten und

2. daß das Verhalten der alkylierten Aldehydsäuren demjenigen der Pseudoacetylverbindungen ähnlich ist, an deren cyclischer Struktur kein Zweifel möglich ist. Dieser Nachweis ist denn auch bereits in weitgehendem Maße gelungen.

Das verschiedene Verhalten der Verbindungen gegenüber Sodalösung wurde bereits erwähnt; es bildet eine wichtige Stütze für die Auffassung der alkylierten Aldehydsäuren als Oxylactone.

Unter den weiteren Reaktionen, welche für diesen Zweck in Betracht kamen, erschien mir die Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakderivaten am ehesten einen Erfolg zu versprechen, da sich die Lactone und Oxysäuren diesen Reagentien gegenüber typisch verschieden verhalten. Letztere geben mit Ammoniak normale Ammoniumsalze, erstere unter Aufspaltung des Lactonringes Oxysäureamide oder, bei großer Ringbildungstendenz, Lactame. Wie das Ammoniak verhalten sich auch das Phenylhydrazin und in beschränktem Umfange das Hydroxylamin.[2]) Selbstverständlich ist bei diesen Reaktionen die Anwesenheit von Wasser auszuschließen, da anderenfalls die Lactone zu den Salzen der Oxysäuren aufgespalten werden.

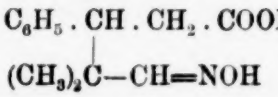
---

[1]) Ähnliche Beobachtungen habe Blaise und Courtot [Bl. [3] 35, 991 (1901)] bei einigen aliphatischen polyalkylierten Aldehydsäuren gemacht.

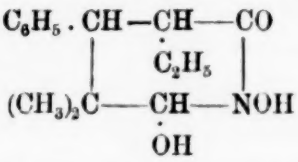
[2]) Vgl. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 4. Aufl., S. 777.

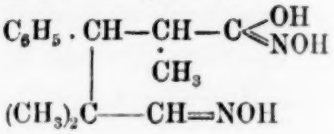
Bei der Übertragung dieser Reaktionen auf die Aldehydsäuren und Oxylactone haben wir nun in der Tat ganz ähnliche Unterschiede aufgefunden, welche geeignet erscheinen, die angenommenen Konstitutionsformeln zu beweisen.

Wie schon erwähnt, liefert die nicht alkylierte Aldehydsäure mit Hydroxylamin in alkalischer und in saurer Lösung die normale Oximsäure

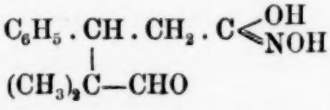
XII. 

Analoge Oximsäuren werden auch aus den alkylierten Aldehydsäuren bei der Oximierung in alkalischer Lösung erhalten. Anders verläuft die Reaktion dagegen bei der Umsetzung in saurer Lösung. Hierbei liefert die äthylierte Verbindung das Anhydrid einer Hydroxamsäure (XIII), die methylierte Verbindung eine Oximhydroxamsäue (XIV)

XIII. 

XIV. 

Ähnlich verhält sich die Pseudoacetylverbindung der nicht alkylierten Aldehydsäure. Sie liefert mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung unter Abspaltung der Acetylgruppe zur Hauptsache eine Hydroxamsäure (XV)

XV. 

daneben entsteht zu etwa 30 % die schon erwähnte normale Oximsäure XII.

Man wird sich den Reaktionsverlauf so vorzustellen haben, daß zunächst der Oxylactonring in gleicher Weise wie bei den Lactonen aufgespalten wird unter Bildung einer Hydroxamsäure. Die methylierte Verbindung wird weiter oximiert, die äthylierte Verbindung aber gibt entsprechend ihrer größeren Neigung zur Ringbildung das Hydroxamsäureanhydrid. Die Bildung der Oximsäure aus der Pseudoacetylverbindung ist auf einen direkten Ersatz der reaktionsfähigen Acetylgruppe durch die Hydroxylaminogruppe zurückzuführen.

Ähnliche, im Prinzip gleichartige Unterschiede beobachteten wir auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die obigen Verbindungen.

Die nicht alkylierte Aldehydsäure liefert in Eisessig ausschließlich die normale Phenylhydrazoncarbonsäure

XVI. $C_6H_5.CH.CH_2.COOH$
$(CH_3)_2C—CH:N.NH.C_6H_5$

in Benzollösung entsteht daneben eine sehr geringe Menge des Phenylhydrazon-phenylhydrazids und eine aus demselben durch Wasserabspaltung entstehende, kompliziert gebaute bimolekulare Verbindung.

Aus der methylierten Verbindung entsteht zu $^2/_3$ unter normaler Aufspaltung des Oxylactonringes das Aldehydsäurephenylhydrazid

XVII. $C_6H_5.CH.CH.CO.NH.NH.C_6H_5$
CH_3
$(CH_3)_2C—CHO$

daneben bildet sich zu etwa $^1/_3$ die methylierte Phenylhydrazoncarbonsäure.

Die Pseudoacetylverbindung liefert in glatter Reaktion unter Abspaltung der Acetylgruppe das Phenylhydrazonphenylhydrazid der Aldehydsäure[1])

XVIII. $C_6H_5.CH.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$
$(CH_3)_2C—CH:N.NH.C_6H_5$

Schließlich haben wir auch die Einwirkung von Ammoniak auf die alkylierten und nicht alkylierten Aldehydsäuren und deren Pseudoacetylverbindungen untersucht. Mit wäßrigem Ammoniak geben alle drei Aldehydsäuren bimolekulare Verbindungen, die aus den primär entstehenden Ammoniumsalzen durch Wasserabspaltung hervorgegangen sind.

Die nicht alkylierte Aldehydsäure liefert die gleiche Verbindung auch bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf ihre benzolische Lösung. Dagegen geben die Pseudoacetylverbindungen der methylierten und nicht

[1]) Vgl. die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pseudoacetylverbindung der Lävulinsäure, Bredt, Ann. Chem. 256, 326 (1890).

methylierten Aldehydsäure unter diesen Bedingungen unter Abspaltung der Acetylgruppe Aldehydsäureamide.

Das methylierte Oxylacton liefert bei der Behandlung mit Ammoniak in Benzollösung zwar eine Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem erwarteten Aldehydsäureamid entspricht, aber doch nicht mit ihm identisch zu sein scheint. Die Verhältnisse konnten nicht völlig aufgeklärt werden.

Durch die vorstehend beschriebenen Umsetzungen scheint mir, im Verein mit den physikalischen Konstanten der Verbindungen der sichere Nachweis erbracht zu sein, daß die nicht alkylierte Aldehydsäure der acyclischen Säureform, deren α-Alkylderivate dagegen der cyclischen Oxylactonform entsprechen. Beide Formen sind, wie hier zum erstenmal festgestellt wurde, nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten voneinander verschieden, wie dies bei so verschieden gebauten Verbindungen kaum anders zu erwarten war. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, von ein und derselben Verbindung beide Formen nebeneinander zu isolieren und so das Bestehen einer wahren Ring–Ketten-Tautomerie bei den Aldehydsäuren direkt zu erweisen. Berücksichtigt man jedoch, daß die kleine konstitutionelle Änderung, die Einführung einer Alkylgruppe, den Übergang der Aldehydsäureform in die Oxylactonform bewirkt, so muß man es als sehr wahrscheinlich ansehen, daß in Lösungen und im Schmelzfluß zwischen den beiden Formen ein Gleichgewicht besteht, das allerdings sehr weit zugunsten einer Form verschoben sein kann. In einzelnen besonders günstigen Fällen dürfte es möglich sein, beide Formen nebeneinander zu isolieren.

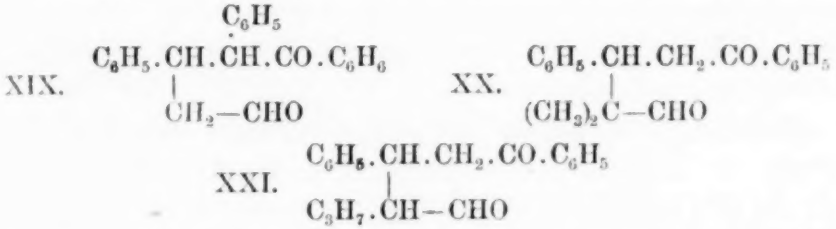
B. Untersuchungen über δ-Ketonaldehyde

Ähnliche Erscheinungen wie bei den γ- und δ-Aldehyd- und Keton-säuren, welche auf eine Ring–Ketten-Tautomerie schließen lassen, beobachteten wir auch bei den δ-Ketonaldehyden, deren Synthese durch Anlagerung aliphatischer Aldehyde an α,β-ungesättigte Ketone bereits eingangs erwähnt wurde. Die Beobachtungen sprechen auch hier für einen Übergang der acyclischen Ketonaldehyde in die cyclische

Form der Dihydropyranole, wie an folgendem Beispiel erläutert sei:

Zwischen diesen beiden Formen scheint, ähnlich wie zwischen Aldehydsäuren und Oxylactonen, eine Gleichgewichtsisomerie zu bestehen, die sich in einigen auffallenden Reaktionen einzelner Ketonaldehyde zu erkennen gibt. Gewisse strukturelle Faktoren, deren Natur vorerst noch nicht sicher erkannt wurde, scheinen den Übergang der acyclischen Form in die cyclische zu begünstigen.

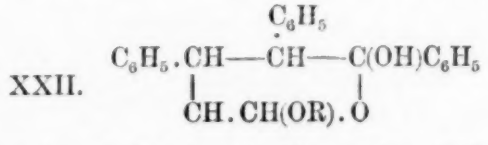
So zeigen die folgenden drei Ketonaldehyde



trotz ihres ähnlichen Baues in ihrem chemischen Verhalten recht erhebliche Unterschiede.

Nur der erste der drei Ketonaldehyde zeigt ein der obigen Strukturformel entsprechendes Verhalten. Er verhält sich gesättigt gegenüber Brom und katalytisch erregtem Wasserstoff.

Beim Behandeln mit stark verdünnter alkoholischer Salzsäure gibt er unter Aufnahme von 1 Mol. Alkohol ein Derivat des α,α'-Dioxy-tetrahydro-pyrans (XXII)[1])

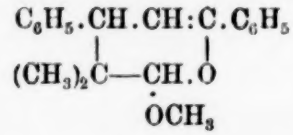


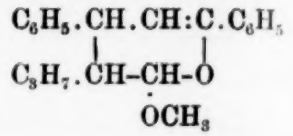
Die Verbindung ist recht beständig, zeigt keine Neigung zur Wasserabspaltung und läßt sich unter vermindertem Druck anscheinend unzersetzt destillieren.

Auch die Ketonaldehyde XX und XXI reagieren schon in der Kälte leicht mit verdünnter alkoholischer Salzsäure. An

[1]) Vgl. H. Meerwein, dies. Journ. [2] **97**, 283 (1918).

Stelle der erwarteten Abkömmlinge des Dioxy-tetrahydro-pyrans erhält man jedoch sofort die um ein Molekül Wasser ärmeren ungesättigten Äther des Monooxy-dihydro-pyrans:

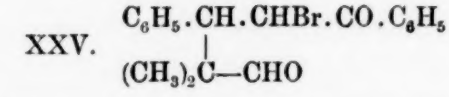
XXIII. 

XXIV. 

Dieses verschiedene Verhalten der so ähnlich gebauten Ketonaldehyde ist auffallend. Man hätte eher bei der Verbindung XXII, die in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe ein tertiäres, überdies durch die Phenylgruppe gelockertes Wasserstoffatom besitzt, eine größere Neigung zur Wasserabspaltung erwarten sollen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß die Bildung der ungesättigten Äther nicht über die Dioxytetrahydro-pyrane führt, sondern daß es sich um eine direkte Ätherifizierung der cyclischen Formen der Ketonaldehyde handelt.

Die ungesättigten Äther, von denen nur der leichter zugängliche Äther XXIII eingehender untersucht wurde, werden sehr leicht, schon durch verdünnte Essigsäure, unter Rückbildung der Ketonaldehyde verseift.

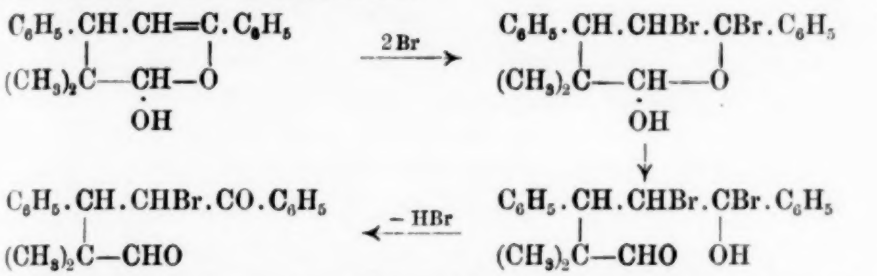
Bei der Einwirkung von Brom auf die Äther werden momentan zwei Bromatome aufgenommen, gleichzeitig wird ein Molekül Bromwasserstoff abgespalten, der dann die teilweise Verseifung des Äthers bewirkt.[1]) Als Endprodukt der Bromierung erhält man den gebromten Ketonaldehyd

XXV. 

Sehr überraschend ist das Verhalten der Ketonaldehyde selber gegenüber Brom. Von den drei oben angeführten Ketonaldehyden ist der erste (XIX), wie schon gesagt, gegen Brom völlig indifferent. Die beiden anderen Ketonaldehyde (XX und XXI) dagegen verbrauchen in Tetrachlorkohlenstoff momentan zwei Bromatome, verhalten sich also wie ungesättigte Verbindungen. Eines der Bromatome wird sofort als Bromwasserstoff abgespalten, und man erhält

[1]) Vgl. hierzu K. H. Meyer, Ann. Chem. **398**, 69 (1913).

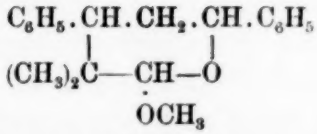
den auch aus dem ungesättigten Äther entstehenden gebromten Ketonaldehyd XXV. Dieses ganz unerwartete Verhalten ist wohl kaum anders zu deuten, als daß die Ketonaldehyde XX und XXI auch in cyclischer Form als Dihydropyranole reagieren können. Dann ist der Verlauf der Bromierung leicht verständlich:



Die Bromierung der Ketonaldehyde erscheint dann als Gegenstück zur Bromierung des ungesättigten, cyclischen Äthers.

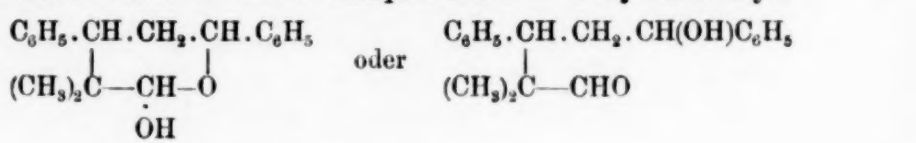
Ebenso unerwartet ist das Verhalten der Ketonaldehyde bei der katalytischen Hydrierung. Auch hier ist die vollkommene Parallele mit dem cyclischen ungesättigten Äther besonders bemerkenswert.

Behandelt man den ungesättigten Äther (XXIII) in Eisessiglösung oder Suspension mit Wasserstoff und Platin, so nimmt er zwei Wasserstoffatome auf unter Bildung des gesättigten Äthers XXVI.

XXVI. 

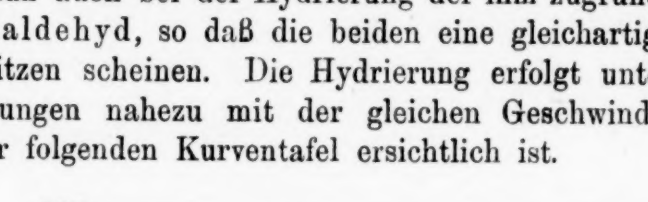
Die Hydrierung verläuft ziemlich langsam und nicht besonders glatt. Infolge von Nebenreaktionen werden 30%, bisweilen auch aus unbekannten Gründen bis zu 80% über die theoretisch berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, ehe sich das Hydrierungsprodukt Brom gegenüber als gesättigt erweist.

Der gesättigte Äther ist erheblich beständiger als der ungesättigte. Erst durch 24stündiges Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird er zum entsprechenden Oxyaldehyd

XXVII. 

verseift. Letzterer geht, wie dies für γ- und δ-Oxyaldehyde charakteristisch ist, durch Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure leicht wieder in den cyclischen gesättigten Äther über.

Ein völlig analoges Verhalten, wie der ungesättigte Äther, zeigt nun auch bei der Hydrierung der ihm zugrunde liegende Ketonaldehyd, so daß die beiden eine gleichartige Struktur zu besitzen scheinen. Die Hydrierung erfolgt unter gleichen Bedingungen nahezu mit der gleichen Geschwindigkeit, wie aus der folgenden Kurventafel ersichtlich ist.



Man ersieht aus dem obigen Kurvenverlauf, daß die für die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen berechnete Menge sehr rasch verbraucht wird. Bis zur Erzielung einer völligen Absättigung gegenüber Brom ist jedoch auch hier ein beträchtlicher Mehrverbrauch an Wasserstoff von 30—80% erforderlich.

Infolge der entstehenden Nebenprodukte ist die Herausarbeitung des aus dem Ketonaldehyd entstehenden Oxyaldehyds XXVII schwierig, so daß die Ausbeute an reinem Produkt nur 6,3% erreichte. Der erhaltene Oxyaldehyd ist mit dem Verseifungsprodukt des gesättigten Äthers in jeder Beziehung identisch. Die Natur der Nebenprodukte ließ sich nicht aufklären.

Während die vorstehend beschriebenen Reaktionen kaum anders als durch die Annahme einer ungesättigten, ringförmigen Struktur des Ketonaldehyds zu erklären sind, spricht das

übrige Verhalten desselben für einen acyclischen Bau als wahrer Ketonaldehyd.

Weder durch Eisenchlorid, Acetylierung oder Benzoylierung noch nach der Methode von Zerewitinoff haben sich irgendwelche Andeutungen für das Vorliegern einer Hydroxylgruppe ergeben. Der Ketonaldehyd reagiert zwar in Toluollösung sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung mit metallischem Kalium; der durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Jodmethyl in geringer Ausbeute entstehende Methyläther hat jedoch andere Eigenschaften und Zusammensetzung wie der zu erwartende ungesättigte Methyläther XXIII. Eine einfache Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch das Kalium hat also anscheinend nicht stattgefunden. Gegenüber Benzopersäure verhält sich der Ketonaldehyd wie eine gesättigte Verbindung, während der ungesättigte Äther unter gleichen Bedingungen ziemlich leicht oxydiert wird. Auch Ozon gegenüber verhält sich der Ketonaldehyd gesättigt.

Es scheint danach, daß die Verhältnisse bei den δ-Ketonaldehyden ganz ähnlich wie bei den γ- und δ-Aldehyd- und Keton-säuren liegen. Eine Reihe von Reaktionen sprechen für eine acyclische, andere dagegen für eine cyclische Struktur der Verbindungen. Bei beiden Verbindungsklassen scheint danach Ring–Ketten-Tautomerie vorzuliegen, d. h. es besteht in Lösung und im Schmelzfluß ein Gleichgewicht zwischen der cyclischen und der acyclischen Form. Die Lage des Gleichgewichts und damit auch das chemische Verhalten der einzelnen Verbindungen wird in beiden Fällen durch strukturelle Faktoren stark beeinflußt. Einzelne Vertreter zeigen mehr den Charakter der cyclischen, andere denjenigen der acyclischen Verbindungstypen. Es scheint daher nicht ausgeschlossen, daß es gelingen wird, auch in der Klasse der δ-Ketonaldehyde Vertreter ausfindig zu machen, welche den cyclischen Bau noch deutlicher in Erscheinung treten lassen, als es bei den bisher untersuchten Verbindungen der Fall ist.

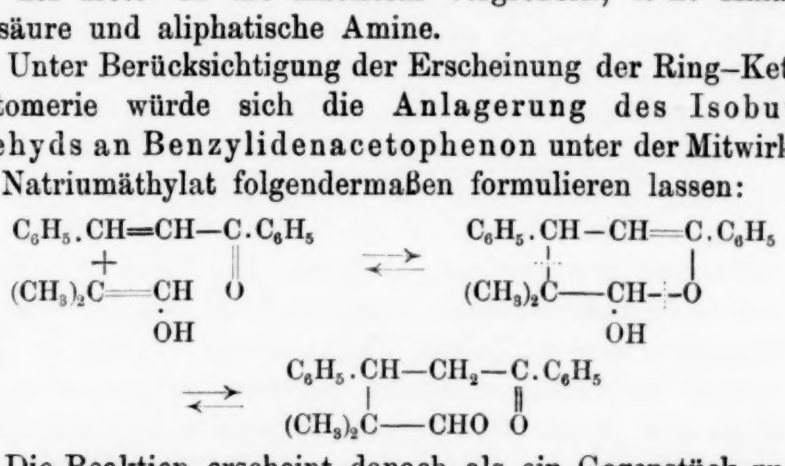
Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, daß die für die δ-Ketonaldehyde gemachten Ausführungen auch für die γ-Ketonaldehyde und die entsprechenden Dialdehyde und deren Derivate Geltung haben. Die Auffassung aller dieser Verbindungen als tautomere Substanzen lassen eine Reihe von Reak-

tionen, speziell ihre Umwandlung in heterocyclische Verbindungen, leichter als bisher verständlich erscheinen.

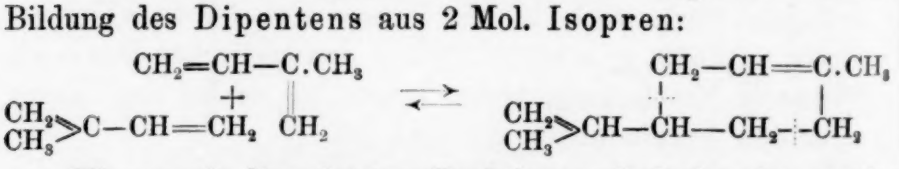
C. Anhang: Über den Mechanismus der Anlagerung enolisierungsfähiger Substanzen an ungesättigte Verbindungen

Die vorstehend beschriebene Erscheinung der Ring–Ketten-Tautomerie bei δ-Ketonaldehyden scheint mir auch für die Frage nach dem Mechanismus der Anlagerung enolisierungsfähiger Substanzen an ungesättigte Verbindungen von Bedeutung zu sein. Durch die Untersuchungen von K. H. Meyer[1] wissen wir, daß bei allen desmotropen und tautomeren Verbindungen die Enolformen die reaktionsfähigen sind. Man wird daher annehmen dürfen, daß auch bei der Anlagerung enolisierungsfähiger Substanzen an ungesättigte Verbindungen der Kondensation eine Umlagerung der Ketoform in die Enolform vorangeht. Als Kondensationsmittel wirken demgemäß alle diejenigen Substanzen, welche die Umlagerungsgeschwindigkeit der Keto- in die Enolform vergrößern, z. B. Alkalien, Salzsäure und aliphatische Amine.

Unter Berücksichtigung der Erscheinung der Ring–Ketten-Tautomerie würde sich die Anlagerung des Isobutyraldehyds an Benzylidenacetophenon unter der Mitwirkung von Natriumäthylat folgendermaßen formulieren lassen:



Die Reaktion erscheint danach als ein Gegenstück zu der Bildung des Dipentens aus 2 Mol. Isopren:



Ebenso wie diese letztere Reaktion umkehrbar ist, werden auch die δ-Ketonaldehyde und zwar besonders leicht diejenigen, welche die Erscheinung der Ring–Ketten-Tautomerie am aus-

[1]) Ann. Chem. **398**, 57 (1913).

geprägtesten zeigen, beim Erwärmen wieder rückwärts in die Komponenten gespalten.[1]) Alkali wirkt durch Begünstigung der Ringstruktur als Katalysator.

Eine Stütze für diese Auffassung von dem Mechanismus dieser Anlagerungs- und Spaltungs-reaktionen fanden wir in der Beobachtung, daß der aus dem obigen Ketonaldehyd durch Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure entstehende ungesättigte Äther, dem zweifellos ringförmige Struktur zukommt, in ganz gleicher Weise und mit der gleichen Leichtigkeit wie der Ketonaldehyd in Benzylidenacetophenon und Isobutenyl-methyläther gespalten wird:

Einen analogen Mechanismus, wie er im vorliegenden Fall für die Anlagerung aliphatischer Aldehyde an α,β-ungesättigte Ketone und deren Umkehrung wahrscheinlich gemacht werden konnte, wird man wohl für alle Anlagerungen enolisierungsfähiger Substanzen an ungesättigte Verbindungen annehmen dürfen. Damit gewinnt die Ring–Ketten-Tautomerie eine noch größere Bedeutung und wird zu einer bei den verschiedensten Verbindungsklassen weit verbreiteten Erscheinung.

Beschreibung der Versuche

An der Ausführung der Versuche beteiligten sich die Herren: Dr. H. Bräke[2]), Dr. W. Komant[3]) und Dr. H. Morschel.[4]) Ihr jeweiliger Anteil ist durch die in Klammern beigefügten Anfangsbuchstaben gekennzeichnet. Meinem Privatassistenten, Herrn Dr. Fr. Montfort, der einzelne Versuche nachgearbeitet und ergänzt hat, danke ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Hilfe.

[1]) H. Meerwein u. G. Killing, Ber. 53, 1833 (1920); H. Kresse, Diss. Bonn, 1920.

[2]) Diss. Königsberg, 1923.

[3]) Diss. Königsberg, 1926.

[4]) Diss. Bonn, 1922.

A. Untersuchungen über δ-Aldehydsäuren

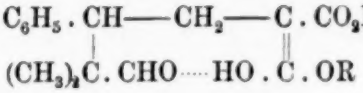
I. Anlagerung von Isobutyraldehyd an Benzalmalonsäure-methylester (M.)

Aldehyddicarbonsäureester (Formel I)
(β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-keto-n-propyl-malonsäure-methylester)

220 g Benzalmalonsäure-methylester (1 Mol.) und 100 g Isobutyraldehyd (etwa $1^1/_2$ Mol) werden in 250 ccm absolutem Methylalkohol gelöst. Nachdem die durch die Aldehyd-alkoholatbildung[1]) eingetretene Temperaturerhöhung vorüber ist, und sich das Reaktionsgemisch wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, fügt man unter Kühlung mit Eiswasser eine Auflösung von 23 g Natrium (1 Atom) in 350 ccm absolutem Methylalkohol hinzu. Es tritt eine geringe Reaktionswärme auf und nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch zu einer festen, weißen Masse, welche das Anlagerungsprodukt von Natriummethylat an Benzalmalonsäureester darstellt. Nach ungefähr zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur beginnt die Masse sich zu verflüssigen und nach etwa 12 Stunden ist das anfänglich abgeschiedene Natriumsalz bis auf einen kleinen Rest wieder in Lösung gegangen. Nach 2—3 Tagen ist die Kondensation beendet. Das Reaktionsgemisch wird unter Umrühren in überschüssige, eiskalte, verdünnte Schwefelsäure eingegossen, wobei sich der Aldehyd-dicarbonsäureester entweder direkt in krystallinischer Form oder als rasch erstarrendes Öl abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet. Ausbeute 234 g = 80% der Theorie. Durch Verreiben mit Alkohol, Absaugen und Auswaschen erhält man ein nahezu reines Produkt, das für die weitere Verarbeitung ohne weiteres geeignet ist. Zur völligen Reinigung krystallisiert man aus Trichloräthylen, Alkohol oder Eisessig um. Farblose Nadeln vom Schmp. 152,5—153,5°. Der Ester ist leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Essigester, schwieriger in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther. Im Vakuum kann er unzersetzt destilliert werden. Der in Alkohol schwer lösliche Ester löst sich leicht in verdünnter Natriumalkoholat-

[1]) Vgl. H. Meerwein, Ber. 53, 1830 (1920).

lösung, er besitzt also ausgesprochen sauren Charakter. Aus diesem Grunde ist bei der beschriebenen Kondensation die Verwendung einer äquivalenten Menge Natrium erforderlich, während man im allgemeinen bei ähnlichen Anlagerungsreaktionen mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ Atom Natrium auskommt. Noch auffallender tritt dieser saure Charakter bei dem Anlagerungsprodukt von Isobutyraldehyd an Benzalcyanessigester hervor; dasselbe ist leicht löslich in Ammoniak und verdünnter Sodalösung und läßt sich unter Verwendung von Phenolphthalein scharf titrieren. Diese eigenartige, aciditätssteigernde Wirkung der Aldehydgruppe, welche auf eine Nebenvalenzbetätigung der CO-Gruppe zurückzuführen ist, läßt sich etwa durch folgende Formel



veranschaulichen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Ester mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz; beim Erwärmen schlägt die Farbe über orange nach weinrot um, ebenso beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser. Durch viel Wasser wird die Lösung entfärbt.

0,2459 g gaben 0,5918 g CO_2 und 0,1536 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_5$:		Gefunden:
C	65,71	65,66 %
H	6,85	6,99 „

II. Verseifung des Aldehyd-dicarbonsäure-esters (M.):

1. Aldehyd-dicarbonsäure

30 g des rohen, durch Waschen mit Alkohol gereinigten Dicarbonsäureesters werden mit einer Auflösung von 20 g Ätzkali in 2 Liter Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das sich als schweres Krystallpulver abscheidende Kaliumsalz wird abgesogen und mit Alkohol gewaschen. Man löst es in nicht zu wenig Wasser und versetzt mit überschüssiger Schwefelsäure, wobei die Lösung klar bleiben muß. Nach einiger Zeit scheidet sich die Aldehyd-dicarbonsäure in Form kleiner Nadeln ab; durch Umkrystallisieren aus Wasser kann sie gereinigt werden. Die Säure enthält 1 Mol. Krystall-

bzw. Konstitutions-wasser. Schmp. 98—99° u. Zers. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Dicarbonsäure mit den gleichen Fluorescenzerscheinungen wie der Ester.

0,2001 g gaben 0,4407 g CO_2 und 0,1078 g H_2O.
0,5300 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0,0377 g H_2O.
0,1903 g verbrauchten 13,18 ccm n/10-Lauge.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5 + H_2O$:		Gefunden:
C	59,56	60,08 %
H	6,43	6,03 „
H_2O	6,38	7,11 „
Äquiv.	144,1	144,4

Die Aldehyd-dicarbon-estersäure kann durch vorsichtige Verseifung des Esters mit 2 prozent. alkoholischer Kalilauge in der Kälte erhalten werden. Aus Äther–Petroläther bildet sie kleine Nadeln vom Schmp. 114—119° u. Zers.

2. β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutar-aldehydsäure (Formel II)

Das Kaliumsalz der Aldehyd-dicarbonsäure wird in Wasser gelöst, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung gekocht. Die Aldehyd-mono-carbonsäure scheidet sich in Form eines Öles ab, das beim Erkalten rasch krystallinisch erstarrt. Die Säure wird abgesogen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus hochsiedendem Ligroin oder Dekalin umkrystallisiert. Man erhält die Aldehydsäure in Form farbloser Nadeln, die bei 108—109° schmelzen. Die Ausbeute an reiner Aldehydsäure beträgt 60%, bezogen auf den ursprünglich angewandten Benzalmalonester. Die Säure ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

Ammoniakalische Silberlösung wird bei gelinder Wärme unter Spiegelbildung reduziert. In konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Aldehydsäure dieselben Farbenreaktionen, wie der Aldehyddicarbonsäureester.

0,1618 g gaben 0,4206 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.
0,5342 g verbrauchten 24,28 ccm n/10-Lauge.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	70,87	70,86 %
H	7,33	7,27 „
Äquiv.	220,1	220

Dissoziationskonstante[1])

$t = 25^0$. $\Lambda_\infty = 376{,}56$

v	512	1024
Λ	37,17	51,12
k	$2{,}20 \cdot 10^{-5}$	$2{,}17 \cdot 10^{-5}$

Mittel: $k = 2{,}18 \cdot 10^{-5}$

Molekularrefraktion und Molekularvolumen

Infolge des hohen Schmelzpunktes der Aldehydsäure ist es nicht möglich, Dichte und Brechungskoeffizienten ohne Verwendung eines Lösungsmittels zu bestimmen. Die Bestimmungen erfolgten daher in 10 prozent. Benzollösung bei 20^0. Um eine Verdunstung des Lösungsmittels zu vermeiden, verwandten wir das von Eykmann[2]) konstruierte Refraktometer.

	d_4^{20}	n_D^{20}
Benzol	0,8786	1,50111
Aldehydsäurelösung .	0,8976	1,50377

MR_D gef. = 61,43; ber. für $C_{13}H_{16}O_3$ = 60,18

Das Molekularvolumen der Aldehydsäure wurde aus den angegebenen Dichten des Benzols und der benzolischen Aldehydsäurelösung unter Zugrundelegung der Traubeschen Formel[3])

$$MV = \frac{M + S}{d_1} - \frac{S}{d_2}$$

berechnet.

$$MV_{gef.} = \frac{220{,}2 + 2202}{0{,}8976} - \frac{2202}{0{,}8786} = 192{,}4.$$

Aus den Atomvolumina, den Dekrementen für die Ringsysteme, der Anzahl der Doppelbindungen und dem Kovolumen berechnet sich das Molekularvolumen der Aldehydsäure zu $MV_{ber.} = 202{,}8$.

Aus heißem Wasser, in dem die Aldehydsäure etwa 1 : 100 löslich ist, scheidet sich dieselbe in Form glänzender Krystallnadeln ab, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Dasselbe entweicht bereits im Exsiccator über Schwefelsäure.

---

[1]) Die physikalischen Daten sind von Herrn W. Komant bestimmt.

[2]) Beschreibung des Apparates s. Stähler, Handbuch der anorg. Arbeitsmethoden, Bd. 3, S. 1042.

[3]) Vgl. Haller, Compt. rend. 130, 221 (1900).

Während die reine Aldehydsäure recht beständig ist, verwandelt sich die nicht umkrystallisierte Säure beim Aufbewahren in ein zähes Öl, das in Sodalösung größtenteils unlöslich ist. Die Untersuchung dieser interessanten Veränderung, der in gleicher Weise auch die Dicarbonsäure und die weiter unten beschriebene Pseudoacetylverbindung sowie die entsprechenden alkylierten Verbindungen unterliegen, ist noch nicht abgeschlossen.

Bei der glatt verlaufenden Oxydation der Aldehydsäure mit Kalium-permanganat in alkalischer Lösung entsteht die bereits von Michel und Spitzauer[1]) sowie von Killing[2]) dargestellte α,α-Dimethyl-β-phenyl-glutarsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. Wir fanden den Schmelzpunkt der Säure bei 171–172°, denjenigen des Anhydrids bei 111 bis 112°. Damit ist die Konstitution der Aldehydsäure bewiesen.

3. Derivate der β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydsäure

a) Oxim. 4,4 g Aldehydsäure, 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat, 2,4 g wasserfreies Natriumacetat und 10 ccm Alkohol werden eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Oxim in nahezu quantitativer Ausbeute ab. Farblose, prismatische Nadeln aus Xylol vom Schmp. 141,5°; leicht löslich in Sodalösung.

0,3558 g gaben 19,8 ccm N bei 24,5° und 759,5 mm.
0,2184 g verbrauchten 9,07 ccm n/10-Lauge.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
N	5,97	6,38 %
Äquiv.	235,2	241,3

b) Phenylhydrazon. Dasselbe bildet sich leicht beim $1^1/_2$ stündigen Erwärmen der Aldehydsäure mit einem kleinen Überschuß von Phenylhydrazin in Eisessiglösung. Farblose Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 151,5—152,5°. Leicht löslich in Sodalösung.

0,2606 g gaben 19,9 ccm N bei 24,5° und 758,5 mm.

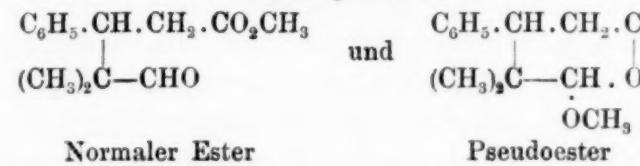
Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2N_2$:	Gefunden:
N 9,05	8,75 %

Beim Erwärmen der Aldehydsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin in Benzollösung entsteht neben dem Phenyl-

[1]) Monatsh. 22, 1119 (1901). [2]) Inaug.-Diss., Bonn 1920.

hydrazon eine kleine Menge des weiter unten beschriebenen Phenylhydrazon-phenylhydrazids (Schmp. 185—187°) und eine in Alkali unlösliche Verbindung, die nach der Analyse aus 2 Mol. Phenylhydrazon-phenylhydrazid durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden ist.

c) Methylester der β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydsäure



$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CO_2CH_3 \\ \quad\;\; | \\ (CH_3)_2C—CHO \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CO \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ (CH_3)_2C—CH.O \\ \qquad\qquad\;\; \dot{O}CH_3 \end{array}$$

Normaler Ester — Pseudoester

Der normale Methylester entsteht durch Erhitzen der Aldehyd-dicarbon-estersäure (s. o.) auf 130—140°. Farbloses, dickflüssiges Öl.

Sdp.$_{10}$ 160°; $d_4^{20} = 1{,}0838$; $n_D^{20} = 1{,}51186$.

MR_D ber. für $C_{14}H_{18}O_2{}^{\cdot\cdot}O^{\prime}\!\!\sqsubset_3 = 64{,}92$; gef. = 64,83

0,1652 g gaben 0,4300 g CO_2 und 0,1126 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	71,76	71,01 %
H	7,74	7,62 „

Der Pseudomethylester wird durch Verestern der Aldehydsäure mit Methylalkohol und Salzsäure erhalten. Farbloses, dickflüssiges Öl.

Sdp.$_{10}$ 169,5—170,5°; $d_4^{20} = 1{,}071$; $n_D^{20} = 1{,}49995$.

MR_D ber. für $C_{14}H_{18}O^{\cdot\cdot}O_2^{\prime}\!\!\sqsubset_3 = 64{,}35$; gef. = 64,29

0,1742 g gaben 0,4504 g CO_2 und 0,1262 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	71,76	70,54 %
H	7,74	8,10 „

Beide Ester lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

d) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydsäure

Pseudoacetylverbindung (Formel III)

10 g Aldehydsäure und 20 g Essigsäureanhydrid werden 7 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Er-

kalten scheiden sich 4 g der Acetylverbindung direkt aus; aus dem Filtrat lassen sich durch Abdestillieren noch 1,2 g gewinnen.

Die Pseudoacetylverbindung ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin; sie läßt sich aus Alkohol, Eisessig und Dekalin, am besten aber aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisieren. Man erhält sie in Form glänzender prismatischer Krystalle von rhombischem Habitus, Schmp. 146,5—147,5°. In Sodalösung ist sie nicht löslich. In Ätzalkalien geht sie unter Abspaltung der Acetylgruppe und Rückbildung der Aldehydsäure in Lösung. Bei der Titration mit n/10-Lauge in alkoholischer Lösung zeigt die Pseudoacetylverbindung die Erscheinung der verzögerten Neutralisation, ähnlich wie man sie bei Lactonen beobachtet. Es scheint danach, daß zunächst der Lactonring gesprengt und dann spontan der Acetylrest als Essigsäure abgespalten wird. Auch beim Erwärmen mit 1 prozent. Schwefelsäure wird die Aldehydsäure zurückgebildet; Anzeichen für das Auftreten des isomeren Oxylactons wurden nicht beobachtet. In konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Acetylverbindung dieselben Farbenreaktionen wie die Aldehydsäure. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich unter Abspaltung von Essigsäure bzw. Essigsäureanhydrid.

0,2006 g gaben 0,5030 g CO_2 und 0,1210 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	68,68	68,41 %
H	6,92	6,75 „

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Pseudoacetylverbindung[1]) entstehen nebeneinander die Aldehydhydroxamsäure (Formel XV) und das Oxim der Aldehydsäure (Formel XII). 9,72 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol.) und 11,25 g wasserfreies Natriumacetat (4 Mol.) werden mit 25 ccm Eisessig eine Stunde zum Sieden erhitzt, vom Kochsalz abfiltriert und 9 g der fein pulverisierten Pseudoacetylverbindung (1 Mol.) hinzugefügt. Unter öfterem Umschütteln läßt man das Reaktionsgemisch 5 Tage stehen, versetzt mit Wasser und etwas Äther und macht mit Salzsäure

[1]) Die Versuche wurden von Herrn Dr. Fr. Monfort ausgeführt.

schwach mineralsaurer. Aus dem Äther scheidet sich bei längerem Stehen die schwer lösliche Hydroxamsäure langsam ab. Wenn die Krystallisation nicht mehr zunimmt, wird abgesogen; erhalten 4,7 g Aldehydhydroxamsäure. Zur Reinigung löst man in 25 ccm Alkohol und versetzt mit dem gleichen Volumen Wasser, worauf sich die Hydroxamsäure langsam in feinen Nadeln abscheidet. Schmp. 145,5—148°. Sie enthält 1 Mol. Wasser, das schon im Exsiccator über Schwefelsäure teilweise entweicht. Sie ist eine sehr schwache Säure, die sich nicht titrieren läßt, unlöslich in Sodalösung, löslich in Ätzalkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid sofort intensiv rot gefärt. Schüttelt man die Chloroformlösung mit einer wäßrigen Lösung von Kupferacetat, so färbt sich erstere sofort intensiv grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Hydroxamsäure farblos. Ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reduziert; beim Kochen mit Fehlingscher Lösung erfolgt schwache, aber deutliche Reduktion. Beim Erwärmen mit Alkohol, der eine Spur Mineralsäure enthält, wird die Hydroxamsäure momentan verestert.

0,1781 g gaben 0,4098 g CO_2 und 0,1131 g H_2O.
0,2464 g „ 12,06 ccm N bei 15° und 770 mm.
0,5026 g verloren bei 100° 0,0329 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_3N + H_2O$:		Gefunden:
C	61,7	62,75 %
H	7,5	7,11 „
N	5,5	5,88 „
H_2O	7,12	6,55 „

Die von der Hydroxamsäure befreite ätherische Lösung liefert nach dem Abdestillieren des Äthers und der Krystallisation aus Tetrachlorkohlenwasserstoff 1,7 g des oben beschriebenen Oxims der Aldehydsäure.

Mit Phenylhydrazin reagiert die Pseudoacetylverbindung unter Bildung des Phenylhydrazons des Aldehydsäurephenylhydrazids (Formel XVIII). Man löst 3 g Acetylverbindung in 30 ccm Eisessig und versetzt die warme Lösung mit der ebenfalls warmen Mischung von 3 g Phenylhydrazin mit dem gleichen Volumen Eisessig. Im Verlauf von 2 Tagen hat sich das Phenylhydrazon-phenylhydrazid in Form gelblicher Krystalle abgeschieden. Nach dem Waschen mit Eis-

essig ist es rein. Es löst sich ziemlich schwer in Eisessig und Acetylentetrachlorid mit gelber Farbe und scheidet sich aus diesen Lösungen sehr langsam in Form kleiner Krystallnadeln ab. Schmp. 186—187°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid entsteht eine blauviolette Farbe (Bülowsche Reaktion).

0,2002 g gaben 24,65 ccm N bei 25° und 761 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{28}ON_4$:		Gefunden:
N	14,03	14,13 %

Aldehydsäure-Essigsäure-anhydrid (Formel V)

Dieses gemischte Anhydrid bildet sich neben der Pseudoacetylverbindung bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Aldehydsäure in der Kälte. 30 g Aldehydsäure werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen. Nach 24 Stunden ist die gesamte Aldehydsäure in Lösung gegangen. Die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid werden bei 55° Badtemperatur in Vakuum abdestilliert. Es hinterbleiben 44 g eines farblosen, ziemlich dickflüssigen Öles. Aus dem Öl scheiden sich bei richtig verlaufener Reaktion keine Krystalle der Pseudoacetylverbindung ab. Eine Reindarstellung des gemischten Anhydrids, vor allem eine Trennung von der beigemischten Pseudoacetylverbindung ist bei seiner öligen Beschaffenheit nicht möglich. Die Darstellung eines hochprozentigen Anhydrids gelingt nur selten. Meist enthält das Reaktionsprodukt nur etwa 25% des Anhydrids, der Rest besteht aus der Pseudoacetylverbindung. Unbekannte katalytische Verunreinigungen des Essigsäureanhydrids scheinen dessen Bildung zu begünstigen. Andere von uns durchprobierte Darstellungsmethoden des gemischten Anhydrids durch Umsetzung des Kaliumsalzes der Aldehydsäure mit Acetylchlorid, oder durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Aldehydsäure in Pyridinlösung, führten nicht zu einem reineren Produkt.

Von der Pseudoacetylverbindung unterscheidet sich das gemischte Anhydrid durch seine eminente Reaktionsfähigkeit. Mit Alkoholen, aus denen sich die Pseudoacetylverbindung

unverändert umkrystallisieren läßt, entstehen unter lebhafter Erwärmung die Aldehydsäureester.

Mit Ammoniak entsteht das Aldehydsäure-amid. Man erhält dies am einfachsten, wenn man das Anhydrid in der 5 fachen Menge Äther löst und unter guter Kühlung mit 25 proz. Ammoniak versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung erstarrt die ganze Masse zu einem Brei voluminöser Krystalle, die abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 60% der angewandten Aldehydsäure. Die Pseudoacetylverbindung wird unter den gleichen Bedingungen kaum angegriffen.

Das Aldehydsäure-amid krystallisiert aus viel Wasser oder aus Alkohol in rhombischen bzw. hexagonalen Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen schmilzt es, wenn auch nicht vollständig, bei etwa 162°, um einige Grade höher wieder zu erstarren (Übergang in die wasserfreie Form). Beim weiteren Erhitzen zersetzt es sich bei 192° unter Gasentwicklung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Amid farblos auf.

0,2287 g gaben 0,5586 g CO_2 und 0,1680 g H_2O.
0,2189 g „ 12,3 ccm N bei 25° und 758,5 mm.
0,2914 g verloren bei 80° im Vakuum 0,0217 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N + H_2O$:		Gefunden:
C	65,8	66,63%
H	8,0	8,22 „
N	5,96	6,42 „
H_2O	7,59	7,44 „

Umwandlung des gemischten Anhydrids in die Pseudoacetylverbindung (K.)

Dieselbe erfolgt langsam schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, jedoch wie im theoretischen Teil bereits erörtert, nur in Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Zur Ausführung dieser Untersuchung haben wir eine quantitative Methode zur Bestimmung des gemischten Anhydrids neben der Pseudoacetylverbindung ausgearbeitet. Dieselbe beruht darauf, daß das gemischte Anhydrid schon in der Kälte durch verdünnte, wäßrige Natronlauge zerlegt wird, während die Pseudoacetylverbindung unter diesen Bedingungen kaum angegriffen wird. Abwesenheit von Alkohol ist dabei

Voraussetzung. Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt:

0,2 g Substanz werden in 2 ccm Chloroform gelöst, etwas festes Phenolphthalein und 10 ccm Wasser hinzugefügt und unter kräftigem Schütteln mit n/10-Lauge titriert; bei Anwesenheit von gemischtem Anhydrid wird die Lauge anfangs schnell, später langsamer verbraucht. Die Titration dauert 2 Minuten. Der Endpunkt ist gut zu erkennen. Versuche mit reiner Acetylverbindung ergaben, daß innerhalb der Titrationsdauer nur etwa 1—2% derselben zersetzt werden. Essigsäureanhydrid verhält sich wie das gemischte Anhydrid. Den Gehalt an Pseudoacetylverbindung ermittelt man durch 1 stündiges Kochen mit überschüssiger n/5-Lauge und Rücktitration. Von dem gefundenen Wert ist der Alkaliverbrauch für das gemischte Anhydrid abzuziehen.

Die folgende Versuchsreihe zeigt die Umwandlung des gemischten Anhydrids in die Pseudoacetylverbindung bei verschiedenen Temperaturen. Hierzu wurden etwa 0,2 g des gemischten Anhydrids, aus dem die letzten Reste Essigsäureanhydrid noch nicht vollständig entfernt waren, in Röhrchen eingeschmolzen und bestimmte Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt. Da das angewandte Präparat

Umwandlung des gemischten Anhydrids in die Pseudoacetylverbindung

Temp.	Zeitdauer des Erhitzens	ccm n/10-NaOH f. d. gemischte Anhydrid	ccm n/10-Natriumäthylat f. d. Pseudoacetylverbindung	Proz. Pseudoacetylverbindung
—	—	6,27	11,38	74,59
20°	8 Tage	6,13	11,87	77,80
100	5 Stdn.	6,19	11,56	75,77
150	2 „	5,49	11,58	75,90
150	4 „	5,69	11,56	75,78
200	¼ Stde.	4,78	12,17	79,77
200	½ „	4,58	12,73	83,44
200	1 „	4,14	12,83	84,10
200	2 Stdn.	4,05	13,37	87,64
200	4 „	4,01	13,56	88,90

noch Essigsäureanhydrid enthält, läßt sich der Gehalt an gemischtem Anhydrid nicht in Prozenten angeben. Seine langsame Umwandlung in die Pseudoacetylverbindung ist an dem abnehmenden Alkaliverbrauch deutlich zu erkennen. Die Werte der vorstehenden Tabelle sind der besseren Übersicht halber auf 0,2 g angewandte Substanz umgerechnet.

III. Darstellung und Untersuchung der α-alkylierten Aldehydsäuren (Br.)

1. Methylierung des Aldehyd-dicarbonsäureesters: β-Phenyl-α,γ,γ-trimethyl-δ-keto-n-propyl-malonsäuremethylester (Formel VI)

3,45 g Natrium werden in Drahtform in 200 ccm trockenes Benzol eingepreßt, 48 g des oben beschriebenen Aldehyd-dicarbonsäureesters hinzugegeben und am Rückflußkühler bis zur völligen Auflösung des Natriums gekocht, was etwa $^1/_2$ Stunde dauert. Dann füllt man die klare Lösung des Natriumsalzes in ein Volhardsches Bombenrohr, das oben einen verjüngten Ansatz von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge trägt, und destilliert das Benzol völlig, zuletzt im Vakuum ab. Zum trocknen Natriumsalz fügt man 50 g Jodmethyl (berechnet 21,3 g) und schmilzt das Rohr unter Feuchtigkeitsabschluß zu. Man erhitzt 24 Stunden im Wasserbad, destilliert das überschüssige Jodmethyl ab, säuert mit einigen Tropfen Eisessig an und versetzt mit Wasser. Das sich ölig abscheidende Reaktionsprodukt wird mit Benzol aufgenommen, die Benzollösung mit Sodalösung, Wasser und eventuell mit Thiosulfatlösung gewaschen, getrocknet und das Benzol abdestilliert. Den halbfesten Rückstand (55,4 g) löst man unter Erwärmen in 10 ccm Äther und läßt langsam auskrystallisieren. Der methylierte Aldehyd-dicarbonsäureester scheidet sich nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank in dicken, glasglänzenden Prismen ab. Ausbeute 36,2 g = 72 %. Meist ist das Produkt sofort rein, sonst krystallisiert man noch einmal aus Äther um.

Der Ester schmilzt bei 94°, ist ziemlich schwer löslich in kaltem Äther, in allen anderen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch seine Leichtlöslichkeit in kaltem Alkohol, Eisessig und heißem Äther unterscheidet er sich von dem nichtmethylierten Ester. In konzentrierter Schwefelsäure löst er

sich unter ähnlichen Fluorescenzerscheinungen, wie der Ausgangsester. Im Vakuum ist er unzersetzt destillierbar.

0,1742 g gaben 0,4245 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{22}O_5$:		Gefunden:
C	66,64	66,4 %
H	7,24	7,28 „

2. Äthylierung des Aldehyd-dicarbonsäureesters:

α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-keto-n-propylmalonsäure-methylester (Formel VII)

Die Äthylierung wird in völlig analoger Weise vorgenommen, nur muß das Bombenrohr auf 130° erhitzt werden. Ein Ersatz des Jodäthyls durch Bromäthyl ist nicht angängig. Aus 90 g Aldehyd-dicarbonsäureester, 6,9 g Natrium und 40 g Jodäthyl wurden 58,3 g an äthyliertem Ester erhalten, was einer Ausbeute von 60,7 % der Theorie entspricht. Der Ester scheidet sich aus der ätherischen Lösung in kleinen tafelförmigen, prismatischen Krystallen ab, die zur Reinigung eventuell nochmals aus Äther umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 114—115°. Löslichkeit und Eigenschaften sind die gleichen, wie bei dem methylierten Ester.

0,2284 g gaben 0,5628 g CO_2 und 0,1547 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_5$:		Gefunden:
C	67,5	67,2 %
H	7,5	7,57 „

3. Verseifung des methylierten Aldehyd-dicarbonsäureesters

a) Dilacton der methylierten Aldehyd-dicarbonsäure (Formel VIII)

10 g des Esters werden mit einer Auflösung von 7 g Ätzkali in 70 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Kaliumsalz der Dicarbonsäure scheidet sich, mit Kaliumcarbonat vermischt, als weißes Krystallpulver ab (5,8 g). Durch Lösen in Wasser und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus dem Kaliumsalz das Dilacton der methylierten Aldehyd-dicarbonsäure in Form farbloser, kleiner Krystallnadeln. Ausbeute 3,7 g. Es krystallisiert aus Dekalin in feinen Nadeln, die bei 134° schmelzen.

0,1819 g gaben 0,4614 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	69,23	69,18 %
H	6,20	6,41 „

In Sodalösung und Ammoniak löst sich das Dilacton erst bei langdauernder Einwirkung oder beim Erwärmen, in Ätzalkalien ist es leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos auf. Alle Versuche, die dem Dilacton entsprechende Dicarbonsäure zu isolieren, verliefen ergebnislos. Andeutungen für das Auftreten derselben beobachteten wir nur insofern, als bei der Zerlegung des in Chloroform suspendierten Dikaliumsalzes mit der berechneten Menge Essigsäure der nach dem Abdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löste. Es gelang jedoch nicht, die Dicarbonsäure herauszuarbeiten.

Die Oxydation des Dilactons in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat lieferte die bereits von Killing[1]) dargestellte α,α,α'-Trimethyl-β-phenylglutarsäure. Die Säure ist dimorph. Aus verdünntem Eisessig krystallisiert sie zunächst in Nadeln, die sich unter dem Lösungsmittel nach kurzer Zeit in Prismen verwandeln; Schmp. 169°.

b) α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-δ-oxy-n-valerolacton (Formel IX)

Die Darstellung des obigen Oxylactons aus dem Dilacton durch Abspaltung von CO_2 gelingt nicht. Dagegen entsteht das Oxylacton auffallenderweise neben dem Dilacton bei der Verseifung des methylierten Aldehyd-dicarbonsäureesters mit alkoholischer Kalilauge in einer Ausbeute bis zu 45%. Wie wir feststellten, verläuft die Reaktion derart, daß beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zunächst ein Carbmethoxyl in Form von Kohlensäureester abgespalten wird[2]) unter Bildung des Aldehydmonocarbonsäureesters, der dann in normaler Weise verseift wird. Auf Grund dieser Feststellung gelingt es leicht, das Oxylacton in nahezu theoretischer Aus-

[1]) Diss. Bonn 1920.

[2]) Über die Abspaltung von Kohlensäureester vgl. J. Schüller, Diss. Bonn 1912.

beute zu erhalten, dadurch, daß man zunächst den Aldehyd-dicarbonsäureester durch Erwärmen mit absolut-alkoholischem Natriummethylat in den Monocarbonsäureester verwandelt und letzteren, ohne ihn zu isolieren, durch Zugabe von Wasser verseift.

10 g des methylierten Aldehyd-dicarbonsäureesters werden mit einer Auflösung von 3 g Natrium in 70 ccm absolutem Methylalkohol eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Um den entstandenen Kohlensäureester nachzuweisen, destilliert man den Alkohol ab, löst in demselben etwas Natrium auf und fügt einige Tropfen Wasser hinzu; sofort entsteht ein dicker Niederschlag von Natriumcarbonat. Im Verlaufe der Darstellung des Oxylactons unterbleibt das Abdestillieren des Alkohols, vielmehr versetzt man zur Verseifung des entstandenen Monocarbonsäureesters die alkoholische Natriummethylatlösung mit 40 ccm Wasser, erhitzt eine Stunde zum Sieden und destilliert hierauf den Methylalkohol möglichst vollständig ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Lösung ausgeäthert, und die alkalische Lösung durch Durchsangen eines Luftstromes vom Äther befreit, wobei sich meist das in überschüssiger Lauge schwer lösliche Natriumsalz der methylierten Aldehydsäure in Form glänzender, feiner Nadeln abscheidet. Beim Ansäuern mit überschüssiger Säure erhält man das Oxylacton als rasch erstarrendes Öl in einer Ausbeute von 7,4 g = 97 % der Theorie.

Dasselbe ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther. Aus Ligroin krystallisiert es in kleinen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 123—124°.

In verdünnter Sodalösung löst es sich erst nach längerer Zeit, in Ammoniak und Ätzalkalien sofort auf. In alkoholischer Lösung titriert es sich ohne Neutralisationsverzögerung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Oxylacton mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

0,2420 g gaben 0,6358 g CO_2 und 0,1702 g H_2O.
0,2542 g verbrauchten 11,19 ccm n/10-Lauge.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	71,8	71,65 %
H	7,7	7,87 „
Äquiv.	234,2	227,2

Versuche, aus der alkalischen Lösung des Oxylactons die isomere Aldehyd-monocarbonsäure zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. Es wurde stets beim Ansäuern das Oxylacton zurückgewonnen.

Dissoziationskonstante[1])

$t = 25^0$. $\Lambda_\infty = 367{,}81$

v	1024	2048
Λ	24,06	33,17
k	$4{,}46 \cdot 10^{-6}$	$4{,}35 \cdot 10^{-6}$

Mittel: $k = 4{,}40 \cdot 10^{-6}$

Zur Bestimmung der Molekularrefraktion und des Molekularvolumens wurden wiederum 10prozent. benzolische Lösungen verwendet.

	d_4^{20}	n_D^{20}
Benzol	0,8786	1,50111
Oxylactonlösung . .	0,8995	1,50486

MR_D gef. = 65,10; ber. für $C_{14}H_{18}O\cdot\cdot O\cdot O\cdot\overline{|}_3$ = 64,22.

$$MV_{gef.} = \frac{234{,}2 + 2342}{0{,}8985} = \frac{2342}{0{,}8786} = 201{,}7; \quad MV_{ber.} = 220{,}8.$$

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxylacton

Acetylverbindung des α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-γ-oxy-valerolactons

In der Kälte wirkt Essigsäureanhydrid auf das Oxylacton kaum ein. Ein gemischtes Anhydrid, wie es aus der nicht methylierten Aldehydsäure leicht entsteht, konnte nicht erhalten werden, worin man eine Stütze für die angenommene Formulierung erblicken kann. Dagegen gewinnt man beim mehrstündigen Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid leicht die Acetylverbindung in guter Ausbeute. Prismatische Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff vom Schmp. 123,5°. Sie zeigt im übrigen das gleiche Verhalten, wie die Pseudoacetylverbindung der nicht methylierten Aldehydsäure.

0,2175 g gaben 0,5527 g CO_2 und 0,1409 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	69,5	69,3 %
H	7,3	7,24 „

[1]) Die physikalischen Eigenschaften wurden von Herrn W. Komant bestimmt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Oxylacton.

a) in alkalischer Lösung:

Oxim der α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-glutaraldehydsäure

3 g Oxylacton (1 Mol.) und 1,32 g Hydroxylamin-chlorhydrat ($1^1/_2$ Mol.) werden mit einer Auflösung von 4,2 g Ätzkali (4 Mol.) in 20 ccm Wasser übergossen. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen, dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fällt ein weißer, käsiger Niederschlag aus, der abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man die Oximsäure in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 167—168°. Die Substanz ist leicht löslich in Sodalösung und läßt sich in alkoholischer Lösung ohne Verzögerung titrieren.

Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert; mit Eisenchlorid gibt die Substanz zunächst keine Rotfärbung, diese tritt aber beim Stehen langsam auf. Die Lösungen der Oximsäure in Alkohol– oder Eisessig–Salzsäure geben nach längerem Stehen mit Eisenchlorid intensive Rotfärbung. Die Isolierung der entstandenen Hydroxamsäure gelang nicht.

0,2488 g gaben 0,6113 g CO_2 und 0,1830 g H_2O.
0,1968 g „ 9,16 ccm N bei 13° und 764 mm.
0,2220 g verbrauchten 8,80 ccm n/10-KOH.

Berechnet für $C_{14}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
C	67,5	67,0 %
H	7,6	8,2 „
N	5,6	5,59 „
Äquiv.	249,0	252,3

b) in essigsaurer Lösung:

Oxim der α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-glutaraldehydhydroxamsäure (Formel XIV)

4,7 g Oxylacton (1 Mol.), 3,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat ($2^1/_2$ Mol.) und 5 g Natriumacetat (3 Mol.) werden in 15 ccm Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird Wasser zugegeben bis zur beginnenden Trübung, worauf sich das Reaktionsprodukt sofort krystallinisch abscheidet. Ausbeute fast quantitativ. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem

Chloroform leicht löslich. Aus Chloroform erhält man sie in farblosen Nadeln, welche $^1/_2$ Mol. Chloroform enthalten. Das Chloroform entweicht bei 80°. Die chloroformfreie Verbindung schmilzt bei 172°.

0,1812 g gaben 0,4241 g CO_2 und 0,1265 g H_2O.
0,2633 g „ 23,6 ccm N bei 14° und 767 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_3N_2$:		Gefunden:
C	63,6	63,83 %
H	7,6	7,81 „
N	10,6	10,76 „

Die Verbindung ist in der Kälte unlöslich in Sodalösung und ist eine so schwache Säure, daß sie sich in alkoholischer Lösung nicht titrieren läßt. Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen sehr leicht reduziert. In alkoholischer Lösung gibt die Verbindung die intensive Rotfärbung der Hydroxamsäuren. Löst man die Substanz in Chloroform und schüttelt mit einer wäßrigen Lösung von Kupferacetat, so färbt sich die Chloroformlösung intensiv grün.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Oxylacton[1]):

Phenylhydrazon und Phenylhydrazid der α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-glutaraldehydsäure (Formel XVII)

3 g Oxylacton (1 Mol.) werden mit einer Auflösung von 3,6 g Phenylhydrazin ($2^1/_2$ Mol.) in 15 ccm Benzol versetzt. Die zunächst klare Lösung trübt sich bald unter Wasserabscheidung. Man erhitzt $1^1/_2$ Stunden zum Sieden und läßt dann erkalten, wobei die ganze Masse allmählich erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Benzol–Petroläther, zuletzt mit reinem Petroläther, bis die Substanz rein weiß ist; erhalten 4,4 g. Das Produkt ist nur teilweise in Alkali löslich. Zur Trennung der alkalilöslichen Phenylhydrazon-carbonsäure von dem alkaliunlöslichen Aldehydsäure-phenylhydrazid wurden 2,9 g des Rohproduktes in 30 ccm Alkohol gelöst und die abgekühlte Lösung mit n/5-Äthylat eben alkalisch gemacht. Verbraucht wurden 11,96 ccm, ber. 35,6 ccm; danach besteht das Produkt zu $^1/_3$ aus der Phenylhydrazon-carbonsäure und zu $^2/_3$ aus dem Phenylhydrazid.

[1]) Nach Versuchen von Herrn Dr. Fr. Montfort.

Man fällt das Phenylhydrazid mit Wasser aus, saugt ab und trocknet, erhalten 1,5 g. Aus dem Filtrat wird durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Phenylhydrazon-carbonsäure abgeschieden, 0,9 g.

Das Aldehydsäure-phenylhydrazid wird aus 66 proz. Alkohol umkrystallisiert; sechsseitige Säulen vom Schmp. 166,5 bis 168°. Unlöslich in Alkali, reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Erwärmen nicht. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos; auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchlorid entsteht eine schiefergraue Färbung, die nach einigen Sekunden in ein lebhaftes Violett übergeht.

0,1832 g gaben 0,4965 g CO_2 und 0,1237 g H_2O.
0,1441 g „ 10,50 ccm N bei 11° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_2$:		Gefunden:
C	74,1	73,91 %
H	7,4	7,56 „
N	8,6	8,64 „

Die Phenylhydrazon-carbonsäure krystallisiert aus 66 proz. Alkohol in sehr langen, feinen Nadeln, die bei 176,5 bis 177,5° unter intensiver Gelbfärbung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Sodalösung und reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchlorid entsteht sofort eine intensiv violette Färbung. Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,1600 g gaben 0,4089 g CO_2 und 0,1077 g H_2O.
0,1482 g „ 10,30 ccm N bei 11° und 762 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2O$:		Gefunden:
C	70,1	60,70 %
H	7,6	7,53 „
N	8,2	8,38 „

4. Verseifung des äthylierten Aldehyd-dicarbonsäureesters:

α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-oxy-n-valerolacton (Formel X)

Bei der Verseifung des äthylierten Aldehyd-dicarbonsäureesters mit alkoholischer Lauge entsteht nicht die entsprechende Dicarbonsäure, sondern ausschließlich die Monocarbonsäure

bzw. das obige Oxylacton, indem analog wie beim methylierten Dicarbonsäureester eine der Carbmethoxylgruppen in Form von Kohlensäureester abgespalten wird.

12,35 g des äthylierten Aldehyd-dicarbonsäureesters werden mit einer Auflösung von 8,5 g Ätzkali in 100 ccm Alkohol am Rückflußkühler 1 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird Wasser zugegeben, mit verdünnter Schwefelsäure eben neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf sich das Oxylacton zum Teil krystallinisch, zum Teil ölig abscheidet. Nach einigen Stunden, wenn alles krystallinisch geworden ist, wird abgesogen und getrocknet. Ausbeute 9,45 g = 98,7 % der Theorie. Aus Ligroin erhält man kleine Nadeln, welche bei 97° schmelzen. Die Löslichkeit zeigt gegenüber dem methylierten Oxylacton keine Unterschiede, auch die Löslichkeit in Sodalösung und die Farbreaktionen in konzentrierter Schwefelsäure sind die gleichen.

0,1420 g gaben 0,3780 g CO_2 und 0,1034 g H_2O.
0,2132 g verbrauchten 8,60 ccm n/10-KOH.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	72,6	72,6 %
H	8,1	8,14 „
Äquiv.	248,0	247,9

Bei der Oxydation des Oxylactons mit Kaliumpermanganat entsteht die α,α-Dimethyl-β-phenyl-α'-äthylglutarsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.CH(C_6H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$, quadratische Tafeln aus Wasser, Schmp. 189,5°; Anhydrid, dicke, monokline Prismen aus Essigsäureanhydrid, Schmp. 99—100°.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Oxylacton,

a) in alkalischer Lösung:

Oxim der α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydsäure

Darstellung genau wie bei der methylierten Verbindung beschrieben. Das Oxim krystallisiert aus Ligroin in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 179—180°.

0,2171 g gaben 0,5435 g CO_2 und 0,1561 g H_2O.
0,2468 g „ 11,35 ccm N bei 15° und 760 mm.
0,1988 g verbrauchten 7,54 ccm n/10-KOH.

Berechnet für $C_{15}H_{21}O_3N$:		Gefunden:
C	68,4	68,28 %
H	8,0	8,05 „
N	5,3	5,45 „
Äquiv.	263,2	263,7

b) In essigsaurer Lösung:

Anhydrid der α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydhydroxamsäure (Formel XIII)

7,2 g Oxylacton (1 Mol.), 3 g Hydroxylaminchlorhydrat ($1\,^1/_2$ Mol.) und 3,6 g Natriumacetat ($1\,^1/_2$ Mol.) werden in 15 ccm Alkohol eine Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt, worauf sich das Hydroxamsäureanhydrid als rasch erstarrendes Öl abscheidet. Ausbeute quantitativ. Aus Ligroin erhält man die Verbindung in glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 174—175° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol.

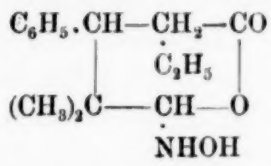
In verdünnter Sodalösung löst sie sich erst nach längerer Einwirkung auf. In Alkalien ist sie dagegen leicht löslich und läßt sich in alkoholischer Lösung mit n/10-Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein scharf titrieren. Die Verbindung reduziert nicht Fehlingsche Lösung und gibt mit Eisenchlorid keine Rotfärbung. Diese Rotfärbung tritt aber auf, wenn man die Substanz in verdünnter Schwefelsäure erwärmt oder über ihren Schmelzpunkt erhitzt, dann in Alkohol löst und mit Eisenchlorid versetzt.

0,2518 g gaben 0,6291 g CO_2 und 0,1803 g H_2O.
0,2430 g „ 11,1 ccm N bei 16° und 752 mm.
0,2294 g verbrauchten 8,70 ccm n/10-KOH.

Berechnet für $C_{15}H_{21}O_3N$:		Gefunden:
C	68,4	68,14 %
H	8,0	8,01 „
N	5,3	5,34 „
Äquiv.	263,0	263,7

In bezug auf die Konstitution der Verbindung bin ich lange Zeit schwankend gewesen. Namentlich die Möglichkeit, die Verbindung mit Lauge scharf zu titrieren, die den übrigen oben beschriebenen Hydroxamsäuren abgeht, hat mich an-

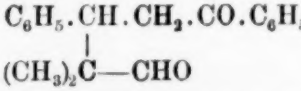
fangs bestimmt, der Verbindung die Formel eines Pseudooxims



zuzuerteilen. Damit würden auch die übrigen Eigenschaften der Verbindung übereinstimmen, abgesehen von dem Umstand, daß es bisher nicht gelungen ist, Oxim und Pseudooxim ineinander umzuwandeln, obwohl man annehmen muß, daß bei obiger Formulierung die alkalischen Lösungen beider Verbindungen identisch sind. Lediglich der letzte Umstand hat mich bestimmt, der Formulierung der Verbindung als Hydroxamsäureanhydrid den Vorzug zu geben.

B. Untersuchungen über δ-Ketonaldehyde (K.)

Die Versuche wurden, wie schon im theoretischen Teil gesagt, in erster Linie mit dem von H. Meerwein und G. Killing durch Anlagerung von Isobutyraldehyd an Benzyliden-acetophenon dargestellten α,α-Dimethyl-β,δ-diphenyl-δ-keto-n-valeraldehyd[1])



durchgeführt. Nur gelegentlich überzeugten wir uns, daß auch der α-Isopropyl-β,δ-diphenyl-δ-keto-n-valeraldehyd (Formel XXI) (aus Benzyliden-acetophenon und Isovaleraldehyd) ein ganz analoges Verhalten zeigt.

1. Bromierung des Ketonaldehyds: α,α-Dimethyl-β,δ-diphenyl-γ-brom-δ-keto-n-valeraldehyd (Formel XXV)

Brom wirkt in Tetrachlorkohlenstoff-, Eisessig-, Chloroform- und Benzol-lösung auf den Ketonaldehyd momentan unter Entfärbung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Der Endpunkt der Bromierung ist bei der direkten Titration mit einer Brom–Tetrachlorkohlenstoff-lösung infolge

[1]) Ber. 53, 1833 (1920).

der eintretenden Gelbfärbung der Flüssigkeit schwer zu erkennen. Um daher den Bromverbrauch zu bestimmen, versetzt man die Substanz zweckmäßig mit einem Überschuß von Bromlösung und titriert sofort nach Zusatz von Jodkaliumlösung das unverbrauchte Brom zurück.

0,2988 g verbrauchten 22,51 ccm Bromlösung, berechnet für 2 Bromatome 21,32 ccm.

Ebenso wie Brom wird auch Chlorjod, d. h. eine Mischung von Jod mit Quecksilberchlorid unter gleichzeitiger Entwicklung von Jodwasserstoff vom Ketonaldehyd addiert.

Um das entstehende Reaktionsprodukt zu isolieren, wurden 3 g des Ketonaldehyds unter Eiskühlung mit 46 ccm n/3-Brom-Tetrachlorkohlenstoff-lösung versetzt. Die nach dem Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs zurückbleibende braune, zähe Masse wird beim Verreiben mit Äther fest. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther erhält man den gebromten Ketonaldehyd in schönen, rhombischen Krystallen, die unter Bromwasserstoffentwicklung bei 106—107° schmelzen. Ausbeute 1,05 g oder 35% der Theorie.

0,2024 g gaben 0,1044 g AgBr.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_2Br$:		Gefunden:
Br	22,25	21,95 %

2. Hydrierung des Ketonaldehyds:
α,α-Dimethyl-β,δ-diphenyl-δ-oxy-n-valeraldehyd (Formel XXVII)

Die Hydrierung des Ketonaldehyds vollzieht sich nur in Eisessiglösung. Als Katalysator hat sich am besten ein nach Faillebain[1]) dargestellter, eisenhaltiger Platinmohr bewährt. Wie schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde, verläuft die Hydrierung insofern wenig glatt, als stets eine erheblich größere Wasserstoffmenge aufgenommen wird, als der Theorie entspricht. Von den zahlreichen Hydrierungsversuchen beschreiben wir nur den folgenden, der sich für die präparative Herausarbeitung des entstehenden Oxyaldehyds am besten bewährt hat.

Eine Suspension von 15 g Ketonaldehyd in 150 ccm über

[1]) Compt. rend. 175, 1077 (1922); 177, 1118 (1923).

Chromsäure destillierten Eisessigs wird mit 3 g eisenhaltigem Platinmohr versetzt und unter gewöhnlichem Druck mit Wasserstoff geschüttelt. Während der Hydrierung geht der suspendierte Ketonaldehyd in Lösung und nach $3^1/_2$ Stunden ist die Hydrierung zu Ende, indem sich die Eisessiglösung Brom gegenüber als gesättigt erweist. Aufgenommen wurden 2260 ccm Wasserstoff, berechnet 1260 ccm, was einem Mehrverbrauch von 79% entspricht. Bei anderen Hydrierungen schwankt der Wasserstoffmehrverbrauch zwischen 30 und 80%. Nach dem Abfiltrieren des Platins wird der Eisessig im Vakuum bei 30° abdestilliert, das zurückbleibende farblose Öl in Äther gelöst, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende farblose, zähe Öl wird in wenig Petroläther gelöst und die Lösung in einer Kältemischung stark abgekühlt. Innerhalb von 5 Tagen hat sich 1 g einer krystallinischen Verbindung abgeschieden, was einer Ausbeute von 6,3% entspricht. Die Krystalle werden am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie sich in farblosen, prismatischen Nadeln abscheiden, die bei 105—107° schmelzen.

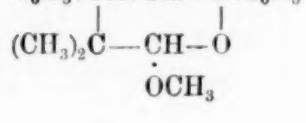
0,1591 g gaben 0,4695 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2$:		Gefunden:
C	80,80	80,47%
H	7,85	8,30 „

Durch Behandlung mit 5 prozent. methylalkoholischer Salzsäure geht das Hydrierungsprodukt des Ketonaldehyds leicht in den weiter unten beschriebenen gesättigten Methyläther über, aus dem es andererseits durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht; damit ist seine Konstitution als α,α-Dimethyl-β,δ-diphenyl-δ-oxy-n-valeraldehyd sichergestellt.

3. Einwirkung methylalkoholischer Salzsäure auf den Ketonaldehyd:

2-Methoxy-3,3-dimethyl-4,6-diphenyl-3,4-dihydro-1,2-pyran



40 g Ketonaldehyd werden fein pulverisiert und in einer Stöpselflasche mit 350 ccm 5 prozent. methylalkoholischer Salzsaure übergossen und mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt. Schon nach einigen Minuten scheidet sich ein feiner pulveriger Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Ausscheidung stellt man einige Stunden in Eis und saugt ab. Die Ausbeute beträgt nach dem Umkrystallisieren 29,5 g = 72,5%. Der Äther krystallisiert aus Methylalkohol in prachtvollen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 121,5—122,5°. In Eisessig und Alkohol ist er schwer löslich, leichter in Äther und Ligroin, besonders leicht in Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

0,1610 g gaben 0,4808 g CO_2 und 0,1126 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$:		Gefunden:
C	81,58	81,43 %
H	7,53	7,82 „

Verseifung des ungesättigten Methyläthers

Der ungesättigte Methyläther wird außerordentlich leicht verseift und zwar schon durch verdünnte Essigsäure bei Zimmertemperatur. 0,3 g Methyläther wurden in der Kälte in 90 ccm Eisessig gelöst und mit 30 ccm Wasser versetzt. Nach 20 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird durch Zusatz von Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt ist reiner Ketonaldehyd vom Schmp. 104—106°.

Mit Rücksicht auf die unten ausgeführten Hydrierungen in Eisessiglösung sei besonders hervorgehoben, daß der Methyläther durch Eisessig selbst in der Wärme nicht verändert wird; er läßt sich sogar aus diesem Lösungsmittel unverändert umkrystallisieren.

Bromierung des ungesättigten Methyläthers

Der Methyläther addiert Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung mit der gleichen Leichtigkeit wie der Ketonaldehyd.

0,3258 g verbrauchten bei direkter Titration 22,80 ccm n/10-Bromlösung, berechnet 22,14 ccm für 2 Bromatome.

Die präparative Verfolgung der Bromierung, die in der gleichen Weise wie beim Ketonaldehyd ausgeführt wurde, er-

gab, daß im Verlaufe der Bromierung durch den abgespaltenen Bromwasserstoff der Äther verseift wird, so daß als Endprodukt der Bromierung der auch aus dem Ketonaldehyd entstehende **Monobromketonaldehyd** vom Schmp. 106—107° erhalten wird.

Hydrierung des ungesättigten Methyläthers: 2-Methoxy-3,3-dimethyl-4,6-diphenyl-tetrahydropyran (Formel XXVI).

15 g Methyläther werden in 150 ccm Eisessig suspendiert, 3 g eisenhaltiger Platinmohr hinzugefügt und unter Atmosphärendruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung ist nach 4 Stunden beendet und das Produkt erweist sich Brom gegenüber gesättigt. Statt der berechneten Wasserstoffmenge von 1260 ccm wurden 2180 ccm, d. h. ein Mehr von 75,6% aufgenommen. Der Eisessig wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der zähflüssige Rückstand wird entweder mit 5 prozent. methylalkoholischer Salzsäure oder mit Acetonitril verrieben, wobei er größtenteils erstarrt. Durch Krystallisation aus 5 prozent. methylalkoholischer Salzsäure erhält man kleine rechteckige Prismen, die bei 100—101°, gelegentlich aber schon zwischen 97—101° schmelzen. Der verschiedene Schmelzpunkt dürfte auf Stereoisomerie zurückzuführen sein, da sich bei der Hydrierung ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom bildet. Jedenfalls ist die Zusammensetzung sowie der Methoxylgehalt der verschieden schmelzenden Präparate stets dieselbe. Die Ausbeute an hydriertem Äther beträgt 3,9 g oder 25,8% der Theorie. Der hydrierte Äther ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit orangeroter Farbe, die rasch dunkel wird, um allmählich in Gelbbraun überzugehen, wobei eine schwach grüne Fluorescenz auftritt.

0,1500 g gaben 0,4451 g CO_2 und 0,1092 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2$:		Gefunden:
C	81,02	80,92 %
H	8,16	8,08 „

Der hydrierte Äther ist gegenüber Verseifungsmitteln viel beständiger, als der ungesättigte Äther und kann nur mit Hilfe von Mineralsäuren verseift werden.

2 g des hydrierten Äthers werden unter Erwärmen in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 11 ccm 10 prozent. Schwefelsäure versetzt, wobei die Lösung gerade noch klar bleibt. Alsdann erhitzt man 24 Stunden auf dem siedenden Wasserbad, wobei sich die Lösung braun färbt. Das auf Zusatz von Wasser sich ölig abscheidende Verseifungsprodukt erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch. Nach dem Trocknen verreibt man mit etwas Petroläther, saugt ab und krystallisiert aus Petroläther um. Durch nochmalige Krystallisation aus mäßig verdünntem Alkohol erhält man den Oxyaldehyd in Form prismatischer Nadeln vom Schmp. 106—107,5°; Ausbeute 0,8 g = 42% der Theorie. Der Oxyaldehyd ist mit dem Hydrierungsprodukt des Ketonaldehyds identisch und gibt mit ihm keine Schmelzpunktsdepression. Durch Behandlung mit 5 prozent. methylalkoholischer Salzsäure wird der ursprüngliche Methyläther leicht zurückgebildet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Oxyaldehyd mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

Spaltung des ungesättigten Methyläthers durch Erhitzen

5 g des ungesättigten Methyläthers werden in einem kleinen Fraktionskölbchen erhitzt, wobei zwischen 90 und 145° 1,3 g einer dünnflüssigen, ätherisch riechenden Flüssigkeit überdestillieren. Das Destillat wird unter Rückfluß so lange mit Natrium gekocht, bis dasselbe nicht mehr angegriffen wird, und nunmehr vom Natrium abdestilliert. Erhalten 0,5 g vom konstanten Sdp. 73°. Das Produkt besitzt einen angenehmen, ätherischen Geruch und erweist sich Brom gegenüber als ungesättigt. Es ist identisch mit dem bereits von Eltekoff[1]) beschriebenen Isobutenylmethyläther von folgender Formel $(CH_3)_2C{=}CH.O.CH_3$; für denselben wird der Sdp. 70—74° angegeben.

---

[1]) Ber. **10**, 705 (1877).

0,119 g gaben 0,3050 g CO_2 und 0,1211 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{10}O$:		Gefunden:
C	69,71	69,90 %
H	11,70	11,38 „

Um diese Identität noch weiter zu beweisen, wurde der Äther durch Kochen mit 5 prozent. Schwefelsäure in Isobutyraldehyd übergeführt, der durch seinen typischen Geruch und das bei 125—126° schmelzende Semicarbazon identifiziert wurde.

Der bei der Hitzezersetzung des ungesättigten Methyläthers verbleibende dunkelbraune Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte gelbe Nadeln vom Schmp. 58°, die sich als Benzylidenacetophenon erwiesen.

Über die Technik der Atropindarstellung

Von

F. Chemnitius

(Eingegangen am 5. April 1927)

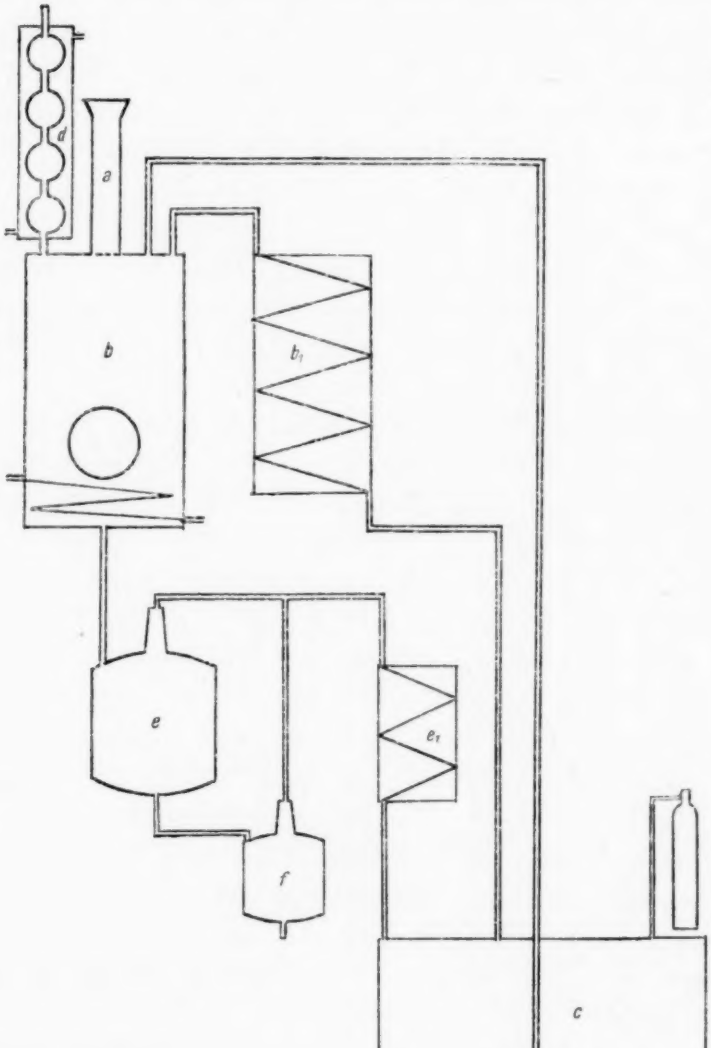
Das Atropin findet sich hauptsächlich in den Blättern, Früchten und Wurzeln der Atropa Belladonna, die ihren Standort in fast ganz Europa hat, am häufigsten aber in Ungarn vorkommt und ausschließlich als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Alkaloides dient. Meistens verwendet man die kurz vor der Blüte gesammelten und getrockneten Wurzeln von zwei- bis dreijährigen Pflanzen, da nur diese bereits präformiertes Atropin aufweisen, während in jüngeren Wurzelstöcken nur das linksdrehende Hyoscyamin enthalten ist. Allerdings ist beim Erwerb der Droge große Vorsicht geboten; oberirdische Pflanzenteile sind am wenigsten Fälschungen unterworfen, aber Wurzeln jeglicher Art, die nur eine gewisse Ähnlichkeit mit der Belladonnawurzel haben, finden sich häufig in größerer Menge dazwischen. Auch solche, die durch langes Lagern in feuchten Räumen fermentiert und dadurch ihren Alkaloidgehalt fast gänzlich eingebüßt haben, setzen den Wert auf ein Minimum herab. Eine pharmakognostische Untersuchung wird zwar immer empfehlenswert sein; sie ist aber meistens nicht sicher genug, deshalb muß man eine quantitative Bestimmung des Alkaloidgehaltes in mindestens zwei übereinstimmenden Analysen vornehmen, die folgendermaßen durchgeführt wird.

10 kg eines gleichmäßigen Durchschnittsmusters werden in einer Schlagkreuzmühle zerkleinert, gut vermischt und davon 100 g je nach der Trockenheit der Droge mit 50—75 g einer 10prozent. Sodalösung durchfeuchtet. Unter öfterem Umrühren läßt man das Gemisch eine Stunde stehen und behandelt es in einem Soxlethschen Extraktionsapparat innerhalb von 3—4 Stunden mit Äther. Wenn die Wurzel erschöpft ist,

setzt man zum Inhalt des Kolbens 10 ccm einer 5 prozent. Essigsäure, destilliert den Äther langsam ab, gießt den Rückstand, der stark sauer reagieren muß, in eine kleine Porzellanschale und spült noch zweimal mit je 3 ccm destilliertem Wasser nach. Dann fügt man 2 g Paraffin vom Schmelzp. 40 bis 42° zu, vertreibt auf einem Wasserbade unter Durchrühren die letzten Ätheranteile, filtriert nach dem Erkalten durch ein angefeuchtetes Filter und wäscht dreimal mit Wasser nach. Hat man auf diese Weise die Alkaloide quantitativ in Lösung, so gibt man vorsichtig Ammoniak bis zur Neutralisation zu, die sich äußerlich durch eine bläuliche Fluorescenz zu erkennen gibt, und fällt mit reinem Kaliumcarbonat im Überschuß (5—10 g) die wasserunlöslichen Alkaloide quantitativ aus. Dieselben werden auf einem gewogenen Papierfilter gesammelt, mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und bei 30—40° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beträgt bei beiden Analysengängen der Gehalt der Alkaloide 0,5%, so kann man die Wurzeln zur Verarbeitung verwenden. Um auch die Menge des in Wasser löslichen Hyoscyamins zu ermitteln, schüttelt man das Filtrat der mit Pottasche gefällten Alkaloide drei- bis viermal mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat, filtriert und erhält nach dem Abdunsten des Äthers eine schwach fluorescierende Flüssigkeit, die ein Gemisch der beiden Basen Hyoscyamin und Scopolamin darstellt und gewöhnlich nicht über 0,1% beträgt, meistens jedoch in einem konstanten Verhältnis zu dem Gehalt an wasserunlöslichen Alkaloiden steht. Im allgemeinen wird man vermittels der Analyse bereits zu der Erkenntnis kommen, ob sich die Droge schwer oder leicht extrahieren läßt, ob ein beträchtlicher Sodazusatz erforderlich ist usw., so daß man sich diese Erfahrungen für die spätere Verarbeitung derselben zunutze machen kann.

Zur fabrikatorischen Aufarbeitung der Wurzeln zerkleinert man sie in einer Schlagkreuzmühle in Mengen von 500 kg, feuchtet das Mehl in einem Holzkasten mit 300—350 Liter einer 10 prozent. Sodalösung in der bekannten Weise an, breitet es auf Sacktuch- oder Papierunterlagen 2 Stunden zum Antrocknen aus und füllt es dann durch ein Rohr (*a*) auf eine Strohunterlage in den Extrakteur von 3 cbm Inhalt (*b*). Man schließt

den Zylinder, drückt mittels komprimierten Stickstoffs aus einem außerhalb des Fabrikationsgebäudes in die Erde eingelassenen Tanks (*c*) so viel Äther nach dem Extrakteur, bis das Drogenmehl vollkommen damit bedeckt ist, und wärmt langsam an, wobei sich der verdunstende Äther in einem gut



arbeitenden Rückflußkühler (*d*) wieder kondensiert und in den Extrakteur zurückläuft. Nach etwa 2 Stunden wird der erste Auszug nach einer etwa 1 cbm fassenden Destillationsblase (*e*) abgelassen, ein Teil des Äthers durch einen Kühler (e_1) nach dem Tank abdestilliert und die Droge wieder mit neuem Äther

überschichtet. Mit dem 5. oder 6. Auszuge wird die Wurzel erschöpft sein, was durch eine Kontrolle in der Weise festgestellt wird, daß man 250 ccm ätherische Lösung über 10 ccm einer 1 prozent. Essigsäure abdestilliert, den Rückstand filtriert und nach der Abstumpfung durch Ammoniak mit Kaliumcarbonat versetzt. Entsteht dabei keine Fällung, so ist die Extraktion beendet und man destilliert den in der Droge zurückgehaltenen Äther durch den Kühler (b_1) nach dem Tank ab und kann nach dem Erkalten den Zylinder neu beschicken. In der Blase (e) werden die ätherischen Auszüge bis auf ungefähr 80 Liter abdestilliert und nach Abscheidung einer eventuell vorhandenen wäßrigen Schicht abgezogen und in einer kleineren etwa 100 Liter fassenden Blase (f) unter Vermeidung übermäßiger Erwärmung vom Äther befreit. Sämtliche Teile der gesamten Extraktionsapparatur bestehen aus Kupfer, um Verunreinigungen durch Rostbildung auszuschließen. Der Destillationsrückstand wird in zwei je 10 Liter fassende Porzellanschalen abgelassen, je zur Hälfte mit 7,5 Liter einer 5 prozent. Essigsäure versetzt und nach Zugabe von je 1,5 kg Paraffin vom Schmp. 40—42° unter Umrühren erhitzt, bis die letzten Spuren von Äther verschwunden sind und das Paraffin geschmolzen ist. Über Nacht läßt man das Gemisch erkalten, trennt die wäßrige Lösung von der Paraffinschicht, filtriert und sammelt die Paraffinplatten, von denen man je fünf oder sechs durch Behandlung mit 2 prozent. Essigsäure je dreimal auslaugt und jeweilig mit dem Filtrat in einem Tontopf vereinigt. Zunächst wird das gesammelte Filtrat mit Ammoniak bis zur schwachen Alkalität versetzt und dann mit Kaliumcarbonat ausgefällt, in der Weise, daß man anfangs etwa 1 kg desselben zufügt und umrührt, bis die zuerst auftretende milchige Trübung eine krystallinische Beschaffenheit angenommen hat, und danach den Rest langsam quantitativ niederschlägt. Hat eine Probe des Filtrates nach Prüfung mit Pottasche die Vollständigkeit der Fällung ergeben, so saugt man die gesamte krystallinische Base ab und wäscht mit etwas Wasser nach. Das so gewonnene Rohatropin wird auf Tonhorden bei ungefähr 30° getrocknet, während die ausgefällten Laugen zwei- bis dreimal mit Äther ausgeschüttelt und die Rückstände derselben für die Umarbeitung des darin enthaltenen Hyoscyamins aufgehoben werden.

Ungefähr 5 kg des gesammelten Rohatropins werden zerrieben, gesiebt und in Mengen von 100 g bei gewöhnlicher Temperatur mit je 5 kg Äther in 10 Liter fassenden Rollflaschen nach Zusatz von 10 g Tierkohle durch Schütteln mittels Maschine während einer Dauer von einer Stunde in Lösung gebracht. Dann läßt man $^1/_2$ Stunde absetzen, filtriert die Lösung durch Faltenfilter in einen großen Glaskolben, aus dem vorsichtig so viel Äther abdestilliert wird, bis eine Krystallabscheidung wahrzunehmen ist. Ist dieser Punkt erreicht, so muß die Destillation sofort unterbrochen und der Kolbeninhalt in eine bereitgestellte, weithalsige Glasflasche gegossen werden, in der er bald zu einem zusammenhängenden Krystallkonglomerat erstarrt. Nach 24 Stunden saugt man dieses ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser nach und trocknet es bei 50—60°. Aus den Mutterlaugen wird nach der gleichen Methode nochmals ein gleichwertiges Produkt erhalten, das mit den übrigen Krystallisationen gemeinsam weiter verarbeitet werden kann. Eine dritte Aufarbeitung der Mutterlaugen bedarf einer nochmaligen Umkrystallisation des gewonnenen Krystallkuchens mit Äther, aus den resultierenden Endlaugen erhält man nach dem Abdestillieren desselben meist Schmieren, auf deren Verwertung später eingegangen werden soll. Wegen der Belästigung durch die Ätherdämpfe müssen sämtliche Operationen unter einem gut arbeitenden Abzug oder, wenn möglich, im Freien ausgeführt werden.

Von den gesammelten Krystallmassen werden je 2 kg in einem 15 Liter fassenden Rundkolben aus Jenaer Glas mit 500 g Chloroform vermischt und das Gemisch auf einem Ölbad zu möglichst tiefgreifender Umwandlung des darin enthaltenen optisch aktiven Hyoscyamins in das inaktive Atropin bis zu einer Temperatur des Kolbeninhaltes von 120° erwärmt und $^1/_4$ Stunde auf dieser Höhe gehalten. Den heißen Kolbeninhalt gießt man in eine mit 500 g reinem Aceton beschickte Porzellanschale, in der er bald zu einem festen Kuchen erstarrt, der nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank sowie anschließender gründlicher Zerkleinerung mit einem Nickelspatel abgesaugt und mit Aceton drei- bis viermal nachgewaschen wird, bis das Filtrat fast farblos abläuft. Auf Tonhorden breitet man das Krystallgut aus, läßt das Aceton durch ein-

bis zweitägiges Stehen an freier Luft verdunsten und erhält so ein genügend reines Atropin, das unmittelbar auf seine Salze verarbeitet werden kann. Das Filtrat wird von dem Aceton durch Destillation befreit und der Rückstand nach kurzem Erwärmen auf 100° mit einem Drittel seines Volumens an reinem Aceton versetzt, wodurch bald die Auskrystallisation weiterer Mengen Atropin beginnt und nach 3—4 Tagen bei Eisschranktemperatur beendet ist. Zwecks Reinigung saugt man das Alkaloid ab, trocknet bei 30°, pulverisiert, krystallisiert nach Zugabe von Tierkohle aus Äther um und verarbeitet weiter, wie bereits angegeben. Dabei kommt es mitunter vor, daß die Krystallmasse gelatineartig erstarrt, was durch den Gehalt von Hyoscyamin verursacht wird, jedoch läßt sich dies nicht umgehen, weil ein Erhitzen des Alkaloidgemisches bis zur quantitativen Umsetzung in Atropin weitgehende Zersetzungen zur Folge haben würde. Wenn eine Gerinnung eingetreten ist, so muß man die Masse mit einem Krystall von Hyoscyamin impfen und unter öfterem Umrühren mit einem Glasstab stehen lassen, damit das Gemisch zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, der zur Erlangung des erforderlichen Reinheitsgrades nochmals aus Äther umkrystallisiert wird. Aus den Mutterlaugen können nach längerem Stehen noch Reste von Atropin isoliert werden, die Ausbeute beträgt auf diese Weise etwa 85—90% des in der Droge vorhandenen Alkaloids.

Die vereinigten hyoscyaminhaltigen Destillationsrückstände werden mit 10 prozent. Essigsäure im Überschuß versetzt, nochmals der Destillation unterworfen und in Porzellanschalen mit Paraffin nach dem beschriebenen Verfahren behandelt. Nach dem Erkalten filtriert man in eine 12,5 Liter fassende Rollflasche, schüttelt drei- bis viermal mit Äther aus, versetzt die essigsaure Lösung mit Ammoniak und Pottasche, wie bereits bekannt, und äthert in vier bis fünf Ausschüttelungen das Hyoscyamin aus. Mittels Kaliumcarbonat wird die ätherische Lösung getrocknet, filtriert und der Äther so weit abdestilliert, bis sich in der Flüssigkeit Krystalle auszuscheiden beginnen. Über Nacht krystallisiert diese vollständig aus, so daß dann das Hyoscyamin abgesaugt, getrocknet und nach der erörterten Methode auf einem Ölbad in Atropin umgewandelt werden kann.

Atropinbase

Das nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Atropin besitzt einen solchen Reinheitsgrad, daß es durch einmaliges Umkrystallisieren in der gewünschten Nadelform und allen sonstigen Anforderungen entsprechend erhalten wird. Zu diesem Zwecke löst man es in einer möglichst geringen Menge siedenden Acetons auf, filtriert durch einen Heißwassertrichter in Porzellanschalen und läßt die Lösung langsam abkühlen, wobei sich innerhalb zwei bis drei Tagen die Krystallnadeln ausscheiden. Dann trennt man das Krystallgut von der Mutterlauge, zerkleinert das Konglomerat mit einem Nickelspatel, saugt ab, wäscht ein- bis zweimal mit Äther und spült nach dem Wechsel der Vorlage nochmals mit Äther nach, um die Acetonreste möglichst zu entfernen. Das ist deshalb nötig, weil sonst infolge von Mutterlaugeneinschlüssen durch die Trocknung bei 50—60° ein Schmelzen des Präparates eintreten kann. Außerdem muß aus dem gleichen Grunde darauf geachtet werden, daß der Trockenprozeß mindestens 24 Stunden ununterbrochen durchgeführt wird, denn sonst macht sich bald beim Stehen in verschlossenen Gefäßen ein Acetongeruch bemerkbar, ferner können unter dem Einfluß des Acetongehalts und der Mitwirkung des Lichtes Zersetzungen entstehen, die das Produkt unbrauchbar machen. Dagegen hat ein richtig getrocknetes und entsprechend aufbewahrtes Atropin eine unbegrenzte Haltbarkeit. Alle anfallenden Endlaugen werden abdestilliert und der Trockenrückstand ohne wesentliche Verluste in eins der Salze übergeführt.

Atropinsulfat, $(C_{17}H_{23}O_3N)_2H_2SO_4 + H_2O$

Zur Darstellung des Atropinsulfates löst man 1 kg der aus Äther umkrystallisierten Base in 1,3 Liter siedendem absoluten Alkohol und filtriert durch ein bedecktes, gehärtetes Faltenfilter in eine mit absolutem Alkohol ausgespülte, 12,5 Liter fassende angewärmte Flasche, um ein vorzeitiges Auskrystallisieren der Lauge zu vermeiden. Gleichzeitig bereitet man eine zur Neutralisation der Base erforderliche, etwa 300—320 g betragende 50prozent. alkoholische Schwefelsäure durch Vermischen gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure

(1,84) und absolutem Alkohol bei Eiwasserkühlung, damit von vornherein jede Esterbildung ausgeschaltet wird. Durch Zusatz der Säure zu der Alkaloidlösung, die ein Erwärmen des Gemisches zur Folge hat, bildet sich das Sulfat, jedoch muß unter allen Umständen dafür gesorgt werden, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Nach vorsichtiger Zugabe von Äther bis zur beginnenden Trübung (eine ölige Abscheidung wird mittels absoluten Alkohols wieder in Lösung gebracht) pflanzt sich die Krystallisation bald durch die ganze Lösung fort, die diese in einen zusammenhängenden Krystallkuchen verwandelt und nach ein- bis zweistündigem Stehen durch allmählichen Zusatz von je 1 Liter Äther bei gleichzeitigem Umrühren vervollständigt wird. Man überläßt die Fällung noch 24 Stunden der Ruhe und saugt ab, wobei man den Niederschlag auf der Nutsche zwecks Entfernung der letzten Reste Hyoscyamin zwei- bis dreimal mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther im Verhältnis 1:4 abdeckt. Äußerlich kann man einen Gehalt an Hyoscyamin daran erkennen, daß dieses, weil es leichter als Atropin löslich ist, bei der Fällung mit Äther zuletzt auskrystallisiert und infolgedessen in Form von feinen Nadeln astförmig die Gefäßwände entlang kriecht. Schließlich wird nochmals mit Äther so lange nachgewaschen, bis das anfangs trübe ablaufende Filtrat klar geworden ist, und das Krystallgut auf gut schließenden Deckelhorden innerhalb 24 Stunden bei 50—60° getrocknet, gemahlen und gesiebt. Auf diese Weise erhält man ein reines, allen Anforderungen entsprechendes Produkt vom Schmelzpunkt 185°.

Aus den Mutterlaugen wird nach ihrem völligen Eindampfen der Rückstand mit Essigsäure aufgenommen, filtriert, mit Ammoniak abgestumpft und die Base mittels Kaliumcarbonat gefällt. Nach der bekannten Arbeitsmethode erhält man dann eine Ware, die den üblichen Reinheitsgrad zeigt und wieder auf Sulfat verarbeitet werden kann. Die wäßrigen Lösungen werden mit den bei der Rohatropingewinnung erhaltenen Endlaugen vereinigt und wie bereits erörtert aufgearbeitet.

Atropinhydrochlorid

Dem Sulfat analog erfolgt die Herstellung des Chlorhydrates mittels absolut alkoholischer Salzsäure, deren Zusatz ebenfalls nur in der Kälte unter Einhaltung einer schwachen Alkalität vorgenommen werden darf. Seine Weiterverarbeitung geschieht in der bekannten Weise.

Atropinvalerianat

Auf einem Wasserbade erhitzt man äquivalente Mengen reiner Atropinbase und Valeriansäuremonohydrat vorsichtig unter Umrühren, bis das Gemisch zu einer klaren Lösung geschmolzen ist, und läßt in einem Exsiccator über Natriumhydroxyd erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einem festen Krystallaggregat erstarrt, das dann zerkleinert sowie gesiebt werden kann. Die Verbindung riecht stark nach Baldriansäure und ist in Wasser klar löslich.

Atropinsalicylat

Man löst 1 kg Atropinbase auf einem Wasserbad in der gleichen Gewichtsmenge absoluten Alkohols und versetzt die fast erkaltete Lösung mit 477 g reiner Salicylsäure, die sich bald darin auflöst. Nachdem die Flüssigkeit in eine entsprechend große Flasche filtriert worden ist, wird Äther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt, worauf nach Impfung mit einem Krystall von salicylsaurem Atropin die Krystallabscheidung beginnt und innerhalb 24 Stunden beendet ist. Die Weiterverarbeitung geht in der bekannten Weise vor sich.

Mit Hilfe von vier Arbeitskräften kann man eine monatliche Produktion von 10 kg Atropinbase erreichen, eine Umsetzung in die verschiedenen Salze erfordert keinen wesentlichen Mehraufwand an Arbeit.

Über die Darstellung des Cocains

Von

F. Chemnitius

(Eingegangen am 5. April 1927)

Das Cocain, der wirksame Bestandteil der Cocablätter, der Blätter des in Südamerika heimischen Strauches Erythroxylon Coca, findet sich darin in einer Menge von 0,2—0,8 %. Gewöhnlich wird es in Peru, seinem Ursprungsland, gleich an Ort und Stelle extrahiert und gelangt in Form der freien Base, vermischt mit Cinnamylcocain, Cinnamylekgonin und Hygrin als krystallinisches Pulver mit einem Durchschnittsgehalt von 90 % Cocain in den Handel, das einer Umarbeitung unterworfen wird. Bei der Beurteilung des Rohmaterials ist zunächst die äußere Beschaffenheit der Ware sehr wichtig; ein weißes, körnig aussehendes Rohcocain läßt sich gut verarbeiten und bürgt für eine gute Ausbeute, während ein weißes, aber im Bruch schalig erscheinendes Produkt sich schon schwieriger behandeln läßt, und eine gelbe, nur unvollständig zerfallende, bereits zwischen den Fingern zusammendrückbare Ware ganz minderwertig ist und nur in Ausnahmefällen zur Verwendung gelangt. Unter allen Umständen wird vor der Verarbeitung der Gehalt an Cocain analytisch ermittelt, was nach der folgenden Methode durchgeführt wird:

Man löst 50 g zerkleinertes Rohcocain in 500 ccm 3 prozent. Schwefelsäure kalt auf, kühlt die Lösung mittels Eiswasser auf 3—4° ab und setzt tropfenweise vorsichtig eine kaltgesättigte Lösung von Kaliumpermanganat zu, wobei man durch Zugabe von sauberen Eisstückchen jede Temperaturerhöhung vermeidet. Wenn die Oxydation beendet ist, was sich an einer bleibenden Rotfärbung zu erkennen gibt, wird die Säure mit 10 prozent. Ammoniak abgestumpft und dann das Cocain unter Rühren mittels Kaliumcarbonat als krystallinisches Pulver ausgefällt. Nach dem Absaugen wäscht man den Niederschlag

mit möglichst wenig Wasser nach, trocknet bei 30—40° und extrahiert ihn mit Äther bis zur Erschöpfung. Aus einem gewogenen Kolben befreit man die vereinigten ätherischen Lösungen durch Destillation vom Äther und bestimmt durch nochmaliges Wiegen den Alkaloidgehalt des Rohcocains.

Zur fabrikatorischen Verarbeitung wird das Rohcocain pulverisiert, in Mengen von 11,5 kg in einem mit Wasserkühlung versehenen, 250 Liter fassenden Tontopf mit 35 Liter Kondenswasser übergossen und mittels 6 kg reiner 50prozent. Essigsäure in Lösung gebracht. Sollten dabei starke mechanische Verunreinigungen auftreten, so filtriert man erst durch einen Spitzbeutel, kühlt die Lösung dann mit Eiswasser auf 4—5° ab und oxydiert unter kräftigem Rühren mit einem Holzspatel mittels einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumpermanganat, indem man diese langsam in einem dünnen Strahl einlaufen läßt. Wenn die Temperatur 5° übersteigt, wird der Zusatz von Permanganat unterbrochen und das Reaktionsgemisch durch Einwerfen von Eisstücken wieder gekühlt. Bleibt schließlich die rote Farbe des Permanganats $^1/_2$ Stunde lang unverändert bestehen, so ist die Oxydation beendet, die im ganzen etwa 2—3 Stunden in Anspruch nimmt, jedoch von der Beschaffenheit des Rohmaterials abhängig ist und überhaupt nur dann zu einem Ende durchgeführt werden kann, wenn man keine Schmierpartien verwendet. Denn die bei der Oxydation solcher Produkte entstehenden Verbindungen verbrauchen immer wieder den Überschuß von Permanganat, so daß daraus erst auf Umwegen, wie später angegeben, das Cocain isoliert werden kann. Sind die Nebenbestandteile des handelsüblichen Rohmaterials völlig oxydiert, so stumpft man die essigsaure Lösung mit Krystallsoda ab, setzt etwas frisch gefälltes reines Cocain zu und fällt mittels kalt gesättigter Kaliumcarbonatlauge vollständig aus. Falls sich das Cocain dabei schmierig ausschneidet, so führt man es durch Reiben an der Gefäßwandung in eine krystallinische Form über, bevor die quantitative Ausfällung erfolgt, was allerdings bei Verarbeitung von minderwertigen Partien manchmal stundenlang dauert. Gegen Ende der Reaktion gibt man noch 1 kg Kaliumcarbonat zu und überzeugt sich an der Hand einer Probe des Filtrates von der Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe von Ammoniak.

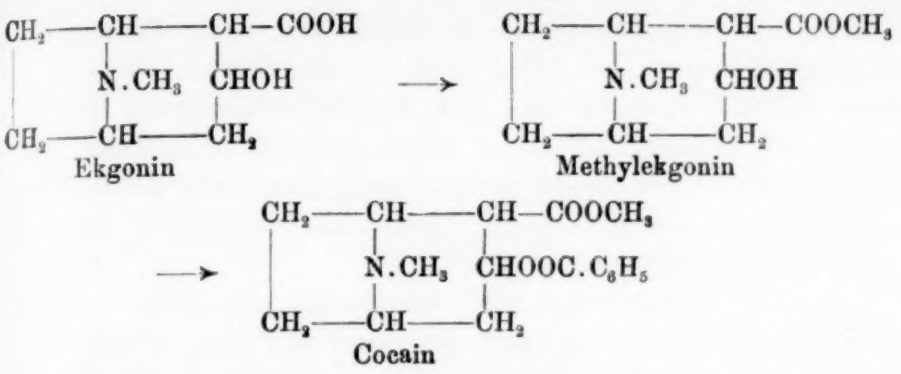
Dann wird noch $^1/_4$ Stunde gerührt und der Niederschlag auf einer Tonnutsche abgesaugt, jedoch muß wegen der starken Alkalität des Gemisches die Nutschenfläche erst mit einem Leinwandtuch bedeckt werden, ehe das Filtrierpapier aufgelegt wird. Infolge der krystallinischen Beschaffenheit saugt sich ein gutes Rohcocain besser ab als ein minderwertiges. Mit destilliertem Wasser wird es 2—3 mal ausgewaschen, auf porösen Tontellern bei 30—40° über Nacht angetrocknet und danach innerhalb 24 Stunden bei 50—60° im Vakuum völlig zur Trocknung gebracht. Ob es vollständig ausgetrocknet ist, kann dadurch festgestellt werden, daß in einer mit Äther geschüttelten Probe das Mangansuperoxyd sich pulverförmig zu Boden setzt. In Mengen von ungefähr je 1 kg wird der Niederschlag in 12,5 Liter fassenden Flaschen mit völlig trocknem Äther innerhalb $^1/_2$ Stunde in Lösung gebracht und die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Braunsteins durch Faltenfilter in Glaskolben abgehebert, während der Schlamm nochmals mit Äther ausgewaschen, abgesaugt und die Waschlauge mit der übrigen Lösung vereinigt wird. Die Auszüge werden durch Abdestillieren des Äthers bis zu einer wahrnehmbaren Temperaturzunahme konzentriert und in weithalsige Flaschen gegossen, worin die Krystallisation vor sich geht. Meistens erfolgt sofort eine Krystallbildung und ist nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank beendet. Mit einem geeigneten Spatel wird der Krystallkuchen zerstört, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist, und falls nicht genügend Mutterlauge vorhanden ist, noch etwas Äther zugesetzt. Dann saugt man das Cocain auf einer Porzellannutsche ab und wäscht mit trocknem Äther so lange aus, bis man aus der Beschaffenheit des Kuchens bei der Behandlung mittels des zum Niederdrücken verwendeten Pistills darauf schließen kann, daß die amorphen Bestandteile nahezu vollständig entfernt sind. Auf einer Tonhorde wird das so behandelte reine Cocain vom Schmp. 98° bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Aus den ätherischen Mutterlaugen wird nach dem Konzentrieren bis zur deutlichen Temperatursteigerung beim Stehen im Eisschrank innerhalb 3—4 Tagen ein Produkt erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren dem bereits gewonnenen Cocain gleichwertig ist. Die bei dieser Krystallisation ab-

fallende Mutterlauge liefert meistens noch ein drittes Mal Krystalle, die durch Umkrystallisation gereinigt werden können; manchmal aber tritt keine Krystallbildung mehr ein; die Flüssigkeit muß dann nach dem Erwärmen mit Äther im Verhältnis 1 : 2 verdünnt und mit der fünffachen Menge Petroläther versetzt werden, wobei das krystallinische Cocain in Lösung geht. Beim Ausschütteln scheiden sich die Schmieren ab, die Petrolätherlösung wird abgetrennt und mit 20 prozent. alkoholischer Salzsäure behandelt, bis keine Trübung mehr entsteht. Nach Verlauf von 24 Stunden saugt man das Cocainhydrochlorid ab, wäscht mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aceton im Verhältnis 1 : 1 nach und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Es wird dann in der vierfachen Menge destillierten Wassers gelöst, in der bekannten Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert, mit Kaliumcarbonat ausgefällt und weiter verarbeitet.

Sämtliche Schmieren und Rückstände sowie solche Partien, die sich nicht mehr direkt auf Cocain verarbeiten lassen, werden mit der dreifachen Menge 10 prozent. Salzsäure versetzt und in einem Kolben unter zeitweißem Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe mit Wasser verdünnt und filtriert durch Ammoniak nicht mehr getrübt wird. Dabei teilt sich der Kolbeninhalt in zwei Schichten, deren untere aus Ekgoninhydrochlorid besteht, während die obere die abgespaltenen Säuren enthält. Die untere Schicht wird abgetrennt, fast gänzlich eingedampft und mit der doppelten Menge absoluten Alkohols angerührt. Mittels der vierfachen Menge Aceton wird das Ekgoninchlorhydrat fast quantitativ ausgefällt, abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und bei 50 bis 60° getrocknet. Auf die gleiche Weise erhält man aus den eingedampften Mutterlaugen noch zweimal weitere Mengen des Alkaloids, die mit der bereits erhaltenen Ausbeute vereinigt werden. Zur Umwandlung in Cocain wird das Ekgonin zuerst methyliert und darauf benzoyliert (vgl. die Formeln S. 289).

Man erreicht dies, indem man das Ekgonin in Mengen von je 2 kg mit je 3 kg reinem Methylalkohol überschichtet und im Verlaufe von 3—9 Stunden Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet. Ist eine vollständige Lösung eingetreten, so wird die stark rauchende Flüssigkeit am Rückflußkühler



solange gekocht, wie noch Salzsäuredämpfe entweichen, und dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad unter zeitweiligem Umrühren fast vollständig eingedampft. Den Rückstand verrührt man in einer 12,5 Liter fassenden Flasche mit der doppelten Menge absoluten Alkohols, fällt dann mit Äther quantitativ aus, saugt ab, wäscht mit Äther nach und trocknet bei 50—60°, wobei man das Methylekgoninchlorhydrat in fast quantitativer Ausbeute erhält. In Portionen von je 500 g wird es in 5 Liter fassenden Kolben unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit unter einem Abzug mit je 500 g Benzoylchlorid übergossen und bei allmählich steigender Temperatur auf Wasserbädern gelinde erwärmt. Nach etwa einer Stunde beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff unter Verflüssigung des Kolbeninhaltes. Sobald die Umsetzung beendet ist, wird das Produkt noch heiß in einer 12,5 Liter fassenden Flasche mit etwa 2 kg absolutem Alkohol zu einem dünnflüssigen Brei angerührt, worauf nochmals eine intensive Reaktion unter Bildung von Benzoesäureäthylester einsetzt, heiß absaugt, mit warmem absoluten Alkohol so lange ausgewaschen, bis dieser mit Äther keinen Niederschlag mehr gibt, und schließlich mit Äther nachgewaschen. Im Filtrat befindet sich Cocainhydrochlorid, das mit Äther gefällt und in der bekannten Weise weiter auf Base verarbeitet wird; die Ausbeute beträgt 50—60% des angewandten Ekgoninchlorhydrates. Der Nutschenrückstand besteht aus Ekgoninchlorhydrat und muß von neuem umgesetzt werden.

Cocainchlorhydrat

Man löst 500 g reine Cocainbase in der gleichen Menge reinsten Acetons, filtriert die Lösung in eine 5 Liter fassende

Flasche und setzt nochmals 1,5 kg Aceton sowie 20 ccm destillierten Wassers und 155 g einer konzentrierten reinen Salzsäure unter Umrühren zu. Die Krystallabscheidung beginnt sofort und ist nach 12 Stunden beendet, wonach abgesaugt und dreimal mit Aceton ausgewaschen wird. Innerhalb 24 Stunden wird das Präparat bei 50—60° getrocknet und durch ein Sieb von 1 qmm Maschenweite geschlagen.

Aus der Mutterlauge wird das Aceton abdestilliert; es ist nach der Neutralisation mit Natriumbicarbonat wieder verwendungsfähig. Die Rückstände werden mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, oxydiert, und nach der erörterten Methode wieder auf Cocainbase verarbeitet.

Für die Herstellung der Cocainsalze ist es wesentlich, daß man ein möglichst hochwertiges Rohmaterial verwendet, damit die vom Deutschen Arzneibuch für die Reinheit gestellten Bedingungen erfüllt werden.

Cocainnitrat

Cocainnitrat wird erhalten durch Eintragen von Cocainbase in eine 30prozent. Salpetersäure bis zur Neutralität und Auskrystallisieren der Lösung in einem Exsiccator über Schwefelsäure.

Die monatliche Produktion, bezogen auf Cocainbase, beträgt mit Hilfe einer Arbeitskraft 10 kg, die Umarbeitung derselben in eins der Salze erfordert keinen wesentlichen Mehraufwand an Arbeit.

Ein einfacher Apparat zur Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte

Von

Richard Anschütz

(Eingegangen am 25. April 1927)

In Gemeinschaft mit meinem Freunde Gustav Schultz habe ich 1877 einen einfachen Apparat zur bequemen Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte beschrieben[1]), bei dem als Heizflüssigkeit Schwefelsäure verwendet worden war. In den Fällen, in denen die Schmelzpunkte so hoch lagen, daß die Verwendung von Schwefelsäure oder Paraffin unbequem oder unmöglich war, habe ich mich seit über 30 Jahren im Chemischen Institut der Universität Bonn eines einfachen Apparates bedient, den die nebenstehenden beiden Zeichnungen in ein Fünftel der natürlichen Größe darstellen.

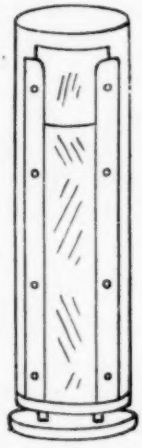


Fig. 1

Fig. 2

In ein zylindrisches, oben offenes Gefäß aus starkem Kupferblech — Fig. 1 — sind an zwei gegenüberliegenden Stellen Fenster ausgeschnitten. Zu beiden Seiten der Fenster sind Kupferblechstreifen aufgenietet, so daß Schlitze entstehen, durch die man passende Glimmerplatten schiebt. Der zweite Teil des Apparates — Fig. 2 — besteht aus einem tubulierten Deckel aus Kupferblech, an den eine schmalere Kupferkappe gelötet ist. In die Kappe ist ein Mantel aus 5 mm starkem Asbestpapier geschoben, der am anderen Ende ebenfalls in einer ringförmigen Kupferfassung steckt. In diese Kupfer-

[1]) Ber. **10**, 1800 (1877).

fassung ist auch eine kreisrunde Asbestplatte geschoben, die den Boden des Gefäßes in Fig. 1 auskleidet. Der Asbestmantel bekommt so den nötigen Halt; er ist mit Ausschnitten versehen, die den Ausschnitten des Kupferzylinders von Fig. 1 entsprechen. Die Asbestfütterung Fig. 2 hat den Zweck, eine zu rasche Erhitzung und eine zu rasche Abkühlung zu vermeiden.

Um den hartgelöteten Kupferboden von Fig. 1 beim Erhitzen mit der Leuchtgasflamme zu schonen, ist auf ihm mit vier kurzen Kupferstäbchen eine kreisrunde Kupferplatte befestigt, deren Durchmesser etwas größer ist, als der des Bodens des Kupferzylinders. Beim Erhitzen trifft die Flamme zuerst diese Kupferplatte, umspült sie mit den heißen Flammengasen, die dann erst den Boden des Kupferzylinders treffen.[1])

Das Thermometer mit der Substanzprobe führt man durch den auf dem Deckel des Apparates Fig. 2 sitzenden Tubus in den Apparat Fig. 1 ein. Man beobachtet den Gang des Thermometers mit der Lupe unter Beleuchtung des Innenraumes von Fig. 1 durch eine hinter oder seitlich vor den Apparat gestellte Lichtquelle und unter Berücksichtigung der Zeit, in der die Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes der Substanz um einen Grad steigt.[2])

---

[1]) Der Apparat wird von der Firma C. Gerhardt, Fabrik und Lager chemischer Apparate in Bonn a/Rh., geliefert; er ist in deren „Sonderheft Nr. 105" S. 35 aufgenommen.

[2]) Vgl. Ann. Chem. **442**, 21 (1925).

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie und aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über die Salzbildung von 1,3-Diketonen

II. Mitteilung[1]):

Alkali- und Erdalkalisalze des Benzoylacetons

Von

C. Weygand

Experimentell bearbeitet mit **H. Forkel**

(Eingegangen am 29. März 1927)

In einer Arbeit über „Koordinationsverbindungen der Alkalimetalle“ haben sich V. Sidgwick und H. Brewer[2]) mit der Frage nach der Natur der Alkalienolate aus 1,3-Diketonen und β-Ketonsäureestern befaßt. Da wir schon vor längerer Zeit[3]) zu Resultaten gekommen sind, die sich in einigen Punkten zwar mit den Beobachtungen der genannten Autoren decken, in anderen aber davon abweichen, so daß wir im ganzen ein nicht unerheblich verändertes Bild vom Charakter der fraglichen Stoffe erhalten, berichten wir zunächst über einige bemerkenswerte Eigenschaften der größtenteils noch wenig bekannten Alkali- und Erdalkalienolate des Benzoylacetons.

Obwohl schon vor längerer Zeit F. Krafft[4]) beobachtet hat, daß Na–Benzoylaceton bei sehr schnellem Erhitzen geschmolzen werden kann, sich aber dann in Berührung mit der Luft alsbald zersetzt, beschreiben Sidgwick und Brewer den Stoff als unschmelzbar und reihen ihn daher und wegen

[1]) I. Mitteilung: Ber. 59, 2243 (1926).
[2]) Soc. 127, 2379 (1925).
[3]) H. Forkel, Dissertation, Leipzig 1925.
[4]) Ber. 32, 1603 (1899).

seiner Unlöslichkeit in indifferenten Mitteln dem Typus der „non-coordinated salts“ ein. Wir fanden, daß das Salz im Kathodenvakuum, also unter Sauerstoffausschluß im Intervall von 225—228° glatt und ohne merkliche Zersetzung schmilzt, bei langsamem Abkühlen, eventuell nach dem Impfen, wieder krystallisiert, plötzlich abgeschreckt aber auch leicht glasig erstarrt. Die frisch geschmolzene und wieder krystallin erstarrte Substanz ist schon in der Kälte in Benzol ziemlich löslich, scheidet sich aber nach einiger Zeit freiwillig mikrokrystallin wieder aus. Nach 6—8 Wochen wurde die Substanz selbst beim Erwärmen nur noch spurenweise von Benzol aufgenommen. P. Krafft gibt den Schmelzpunkt zu 245° an, Präparate mit diesem Schmelzpunkt hat der eine von uns ebenfalls, jedoch nur in Ausnahmefällen beobachtet.

Na-Benzoylaceton wird allgemein [1]) als farblos beschrieben, wir haben indessen neben farblosen auch deutlich schwefelgelbe Präparate erhalten, z. B. regelmäßig bei der Einwirkung von Natrium auf Lösungen von Benzoylaceton in Äther oder Benzol. Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob die gelbe Farbe einer isomeren, etwa einer „chromoisomeren“ Form des Na-Salzes zukommt, oder ob sie auf Rechnung einer intensiv gelben, in analytisch nicht nachweisbarer Menge entstandenen Beimengung zu setzen ist; die zweite Möglichkeit ist aber bereits durch die folgenden Übergänge der gelben in die farblosen und der farblosen in die gelben Produkte ziemlich unwahrscheinlich gemacht: farblose Präparate konnten mit Sicherheit nur über die unten beschriebenen, gleichfalls farblosen Solvate, und auf dem Weg über die Solvatation konnte auch die farblose aus der gelben Form erhalten werden, während die gelbe aus der farblosen unter sehr verschiedenen Bedingungen entsteht: ausnahmslos beim Schmelzen sowie beim einfachen Übergießen mit Benzol oder Toluol in der Kälte, dann beim langsamen Erwärmen mit Chloroform, wobei sich die klare, anfangs vollkommen farblose Lösung gelegentlich schlagartig, manchmal langsamer, mehr oder weniger intensiv gelb färbt. Gewisse farblose Präparate wandeln sich beim Erhitzen bereits weit

[1]) z. B. E. Fischer u. C. Bülow, Ber. 18, 2133 (1885); L. Claisen u. C. Lowmann, Ber. 21, 1152 (1888).

unterhalb des Schmelzpunktes, bei etwa 130—140°, in gelbe um und endlich scheinen alle farblosen Präparate beim bloßen Lagern sich im Verlauf von mehreren Tagen gelb zu färben. Eine einfache Zersetzung ist keinesfalls der Grund dieser Erscheinungen, da sie sämtlich über die Solvatation rückgängig gemacht werden können. Untersuchungen über diese Frage, welche für die Theorie der Chromoisomerie[1]) von einiger Bedeutung ist, sind im Gange.

Das Kalium–Benzoylaceton haben wir nur gelb erhalten können. Es schmilzt im Kathodenvakuum bei 193—195°, ist in ungeschmolzenem Zustande, so wie es durch Einwirkung von Kalium auf die Lösung von Benzoylaceton in trockenem Äther erhalten wird, in Benzol löslich und kann daraus umkrystallisiert werden. Merkwürdigerweise aber ist es im Gegensatz zum Na-Salz nach dem Schmelzen vollkommen benzolunlöslich geworden, ebenso wie solche Produkte, die aus den Solvaten durch Erhitzen im Vakuum erhalten wurden. Die von Sidgwick und Brewer[2]) als Kalium–Benzoylaceton angesprochene Substanz vom Schmp. 146° wird vermutlich ein Solvat des Salzes gewesen sein (vgl. Versuchsteil).

Das Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumsalz des Benzoylacetons haben wir nur farblos erhalten können. Auch diese Stoffe schmelzen unter geeigneten Bedingungen unzersetzt, sie können mit Ausnahme des Li-Enolats alle in benzollöslicher Form erhalten werden, ohne vorher geschmolzen werden zu müssen, verlieren aber die Fähigkeit, sich in Benzol zu lösen, teils schon beim Lagern (Mg), teils mehr oder weniger leicht beim Erwärmen (auf etwa 90°); die Benzollösungen sind im allgemeinen unbeständig, sie erstarren nach Stunden oder Tagen entweder zu Gallerten oder es flocken die gelösten Enolate mikrokrystallin wieder aus. Über den Molekularzustand in den Lösungen sind nähere Untersuchungen im Gange.

Sämtliche beschriebenen Benzoylacetonate liefern mit Wasser und Alkohol die verschiedensten Solvate, die ihrerseits farblos oder fast farblos (Ca) sind, und sich — mit alleiniger

[1]) Vgl. dazu die zahlreichen Arbeiten von A. Hantzsch und auch P. Pfeiffer, dies. Journ. [2] **109**, 191 (1925).

[2]) A. a. O. S. 2383.

Ausnahme des Kalium-Benzoylacetonhydrats — in Benzol lösen. Zum Teil haben sie eigene Schmelzpunkte, die um so niedriger liegen, je höher der Solvatationsgrad ist. Werden die Benzollösungen zum Sieden erhitzt, so fallen im allgemeinen, unter Abspaltung von Wasser — welches dabei sichtbar mit dem Benzol abdestilliert — oder Alkohol, die reinen Enolate aus, erscheinen also, entsprechend der erhöhten Temperatur (s. o.), in benzolunlöslicher Form. Durch vorsichtiges Zufügen von geringen Wassermengen kann, besonders bei gelinder Wärme, meistens die Solvatation erneut bewirkt werden, worauf sich die gebildeten Solvate wiederum lösen.

Entzieht man den Solvaten Wasser oder Alkohol im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man[1]) die reinen Enolate in benzollöslicher Form; sie sind dann meist so hygroskopisch, daß sie beim Liegen an der Luft quantitativ in die jeweils beständigen Hydrate übergehen. Die gelben Na-Benzoylacetonpräparate entfärben sich dabei merklich, aber nicht immer vollständig, so wie u. U. umgekehrt die farblosen Di- oder Trihydrate sich über Phosphorpentoxyd deutlich gelb färben. Aus dem Tetrahydrat des Na-Enolats aber erhält man über Phosphorpentoxyd ausnahmslos zunächst das farblose reine Enolat. Sidgwick und Brewer[2]) haben nur das Dihydrat beschrieben und zwar ebenfalls die merkwürdige Löslichkeit in Benzol bzw. Toluol beobachtet, über die Farbe der einzelnen Produkte finden sich aber bei ihnen keinerlei nähere Angaben.

Alle angeführten Benzoylacetonate sind in reinem Zustande ebenso wie ihre Solvate vollkommen geruchlos, einige beginnen aber auch beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen bald den Geruch nach Benzoylaceton zu zeigen, jedoch schreitet die Zersetzung anfangs nur sehr langsam fort, und die jeweils beständigsten Hydrate bleiben auch beim Liegen an der Luft tagelang völlig gewichtskonstant.

Die Auffindung des gelben Natrium-Benzoylacetons neben dem farblosen liefert eine Erklärung für die merkwürdige Tatsache, daß man aus farblosen Na-Benzoylacetonpräparaten u. U. deutlich gelbe Lösungen erhält, während sich Benzoylaceton

---

[1]) Falls nicht bei den einzelnen Salzen anders vermerkt.
[2]) A. a. O. S. 2383.

selbst in wäßrigen Alkalien im allgemeinen farblos oder fast farblos auflöst. Die Erscheinung ist auch nicht auf die Alkalisalze und auch nicht auf die Salze des Benzoylacetons beschränkt, es ist in diesen Fällen, von denen andere künftig beschrieben werden sollen, wohl anzunehmen, daß die festen Solvate sich ebenso wie die farblosen Lösungen von der farblosen Form ableiten, während in den gelben Lösungen die in festem Zustande anscheinend nicht beständigen Solvate der gelben Form, eventuell im Gleichgewicht mit denen der farblosen, sich befinden.

Der Umstand schließlich, daß unlösliche Alkalienolate durch Wasseranlagerung benzollöslich werden, für den eine ganze Reihe von Beispielen vorliegt, soll im Zusammenhang mit Untersuchungen des einen von uns über andere Benzoylacetonate, Acetylacetonate und Dibenzoylmethansalze diskutiert werden. Hier soll nur bemerkt werden, daß die Erscheinung sich bei den noch unbekannten Tetrahydraten der Erdalkali-Acetylacetonate wiederfindet.

Leitfähigkeitsmessungen an mehreren der aufgeführten Salze in Pyridin zeigten, daß, soweit er die Eigenleitfähigkeit des Pyridins (Größenordnung 10^{-7}) überhaupt überschritt, der Stromdurchgang nur sehr gering war, z. B. für Na $\varepsilon_4 = 2{,}3 \times 10^{-5}$ und für das Dihydrat ganz ähnlich, Ba $\varepsilon_2 = 3{,}4 \times 10^{-6}$. Bemerkenswert ist hierbei, daß das Dihydrat des Natrium-Benzoylacetons sich praktisch genau so verhält wie das reine Salz.

Beschreibung der Versuche

1. Natrium-Benzoylaceton, $C_6H_5.CO.CH:C(ONa).CH_3$(?).[1]) Nach E. Fischer und C. Bülow[2]) löst man Benzoylaceton in der sechsfachen Menge trockenen Äthers, fügt 1 Mol Na-Draht hinzu und läßt stehen, „bis alles Metall in eine feine weiße Masse des Natronsalzes verwandelt ist“. Wir beobachteten sofort nach Beginn der Wasserstoffentwicklung regelmäßig eine deutliche Gelbfärbung des Äthers und alsbald Ab-

[1]) Das Fragezeichen bezieht sich auf die Unsicherheit in der Enolisationsrichtung der zugrunde liegenden Enolform.

[2]) Ber. 18, 2133 (1885).

scheidung eines gelben Krystallpulvers. Nach L. Claisen und C. Lowmann[1]) entsteht entsprechend mit Benzol ein farbloser Brei des Salzes, wir erhielten es dabei wieder deutlich gelb, der feineren Verteilung zufolge etwas heller.

0,1430 g (P_2O_5 trocken) gaben 0,0533 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Na$:		Gefunden:
Na	12,50	12,47 %

Äußerst hygroskopisches, lockeres, schwefelgelbes Pulver, unter dem Mikroskop doppeltbrechende Nadeln mit gerader Auslöschung. Löslich in Wasser, Alkoholen, Aceton. Unlöslich in Benzol. Läßt sich aus einem Benzol–Acetongemisch umkrystallisieren. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen um 200°, schmilzt beim Eintauchen in ein auf 230° vorgeheiztes Bad unter baldiger Zersetzung, beim Erhitzen im Kathodenlichtvakuum zwischen 225° und 228° glatt zu einer dunkelgelben, leicht beweglichen Flüssigkeit, erstarrt leicht glasig, beim langsamen Abkühlen aber deutlich krystallin. Die Schmelze riecht nach dem Abkühlen schwach nach Mesityloxyd, wird beim Auskochen mit Petroläther geruchlos und ist in den meisten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Benzol) unter geringer Trübung löslich. Die benzolischen Lösungen sind nicht haltbar, nach einigen Stunden scheidet sich die größte Menge des Salzes krystallin wieder aus; nach 6—8 Wochen war auch bei verschlossen aufbewahrten Präparaten die Benzollöslichkeit nahezu verschwunden. Beim Erhitzen[2]) über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Salz vollkommen, als Hauptzersetzungsprodukt destilliert Acetophenon ab (30 % der Theorie).

Farbloses, reines Na–Benzoylaceton wurde aus dem Tri- und noch sicherer aus dem Tetrahydrat (vgl. unten) im Vakuum über P_2O_5 erhalten. Dabei entstehen nicht immer völlig farblose, sondern manchmal auch schwach gelblich getönte Produkte, die aber immer heller sind, als die auf dem obigen Wege erhaltenen. Das farblose Produkt geht beim Übergießen mit kaltem trockenen Benzol oder Toluol in wenigen Minuten wieder in das gelbe über, an den nur schwach gelblichen Präparaten ist dabei eine erhebliche Farbvertiefung zu beob-

[1]) Ber. 21, 1152 (1888); Ann. Chem. 277, 189 (1893).
[2]) Im Hochvakuum.

achten. Unter dem Mikroskop sieht man, daß die farblosen, undeutlich krystallinen Partikeln sich auflösen, worauf sich bald gelbe Flocken von äußerst feinen, gelben Nadeln abscheiden. In Chloroform lösen sich frisch entwässerte, farblose Präparate beim Erwärmen zunächst ziemlich reichlich und vollkommen farblos auf; nach etwa $^1/_2$ Minute aber wird die Lösung manchmal schlagartig kräftig gelb. Nach einigen Tagen zeigen die Präparate jedoch dieses Verhalten nur noch in abgeschwächtem Maße und schließlich (4—5 Tage) bleiben die Chloroformlösungen auch bei langandauerndem Erwärmen vollkommen farblos; trägt man jetzt eine Probe der farblosen Substanz, statt sie mit kaltem Chloroform zu übergießen und dann zu erwärmen, in heißes Chloroform ein, so geht sie nur unvollständig in Lösung, während sich die ungelöst gebliebenen Anteile, ebenso wie beim Übergießen mit Benzol in der Kälte, momentan schwefelgelb färben.

Bei noch längerem Lagern färben sich allmählich, sowohl am Licht wie im Dunkeln, fast alle Präparate deutlich schwefelgelb.

Aus den gelben Chloroformlösungen scheidet sich das Salz gelb, aus den farblosen farblos in krystallisierter Form beim Abkühlen aus. Die farblosen Produkte bleiben, frisch dargestellt, auch bei 130° farblos, nach einigen Tagen aber werden sie schon bei 100° alsbald gelb.

2. Natrium-Benzoylacetonsolvate. Verwendet man, bei der Darstellung aus Benzoylaceton und Na-Metall, als Lösungsmittel statt trockenem wasser- und alkoholhaltigen „Äther II“ oder alkoholfreien, mit Wasser gesättigten Äther, so entsteht je nach der Menge des Lösungsmittels und entsprechend seinem Wassergehalt das Di-, Tri- oder Tetrahydrat.

E. Fischer und H. Kutzel[1]) haben ein Na-Benzoylacetonhydrat in den Händen gehabt, anscheinend ohne es zu erkennen, sie erhielten es durch Versetzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Na-Salzes mit starker Natronlauge, wobei ebenfalls gewöhnlich das Trihydrat entsteht. Daß Na-Benzoylaceton sich unzersetzt aus Wasser umkrystallisieren läßt, hat schon F. Krafft[2]) gefunden, er hat aber die Natur des aus-

[1]) Ber. 16, 2239 (1883). [2]) A. a. O. S. 1603.

krystallisierenden Produktes als Hydrat ebenfalls nicht erkannt. Das Dihydrat haben auch Sidgwick und Brewer[1]) beobachtet, die Existenz des Tri- und Tetrahydrats ist ihnen entgangen.

Hydrate oder Hydratgemische bilden sich schließlich an der Luft, entsprechend der jeweiligen Feuchtigkeit, aus farblosen oder gelben Na–Benzoylacetonpräparaten, besonders schnell beim Übergießen mit feuchtem Äther.

Alle hydratisierten Produkte sind farblos.

a) Dihydrat.

0,3142 g (aus Benzoylaceton in Äther II und Na, lufttrocken) verlieren über P_2O_5 im Vakuum (10 mm) in 48 Stunden 0,0495 g.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Na, 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	16,4	15,8 %

Farblose, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt unscharf gegen 110°, die farblose Schmelze schäumt bei höherem Erhitzen auf und erstarrt wieder zu schwefelgelbem, wasserfreiem Salz. Wenig löslich in Äther, ziemlich leicht in Wasser, Aceton, Pyridin, Alkohol, Chloroform und in mäßig warmem Benzol. Wird die anfangs farblose Benzollösung zum Sieden erhitzt, so färbt sie sich gelb, und während die Abspaltung von Wasser durch die Trübung des kondensierten Benzols sichtbar wird, scheidet sich das wasserfreie, gelbe Salz in benzolunlöslicher Form mikrokrystallin aus.

Ebullioskopie: Lösungsmittel Aceton. 0,214 g Subst., 15,9 g Aceton, 0,09° Erhöhung.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Na, 2H_2O$:		Gefunden:
Mol.-Gew.	220	270

b) Trihydrat. 2 g Benzoylaceton, gelöst in 100 ccm alkoholfreiem, mit Wasser gesättigtem Äther, dazu 0,3 g Na in dünnen Scheiben. Unter H_2-Entwicklung scheiden sich anfangs glänzende Blättchen ab, später voluminöse Fällung, unter dem Mikroskop dicker Nadelfilz, nur unter Äther beständig. Beim Absaugen nach beendeter Umsetzung geht die voluminöse Form an der Luft schnell in die blätterige über.

Die aus feuchtem Äther präparierten Produkte geben meistens keine sehr scharfen Werte für den Wassergehalt; in

[1]) A. a. O. S. 2383.

besser definierter Form erhält man das Trihydrat durch Umkrystallisieren aus Aceton : Wasser (1 : 3) und durch Liegenlassen des reinen Na-Salzes beliebiger Herkunft an feuchter Luft.

0,1749 g (aus wäßrigem Aceton, lufttrocken) verloren über P_2O_5 im Vakuum in 20 Stunden 0,0405 g.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Na, 3H_2O$:		Gefunden:
H_2O	22,7	23,2 %

0,3407 g (aus trockenem Äther, gelb, P_2O_5-trocken) nahmen in 68 Stunden zu um 0,1009 g.

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	22,7	22,85 % (fast farblos geworden)

0,1418 g (aus feuchtem Äther, über P_2O_5 entwässert, farblos) nahmen in 60 Stunden zu um 0,0411 g.

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	22,7	22,5 %

Farblose, glänzende Blättchen, die beim Eintauchen in ein Bad von 100° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, dann aber sichtlich Wasser abspalten, wieder fest werden, gegen 110° erneut schmelzen und schließlich bei etwa 130° sich schwefelgelb färben und vollkommen trocken werden. Löslichkeit und Verhalten beim Erwärmen mit Benzol wie beim Dihydrat. Beim Entwässern über P_2O_5 bleiben frische Präparate im allgemeinen farblos, während ältere sich oft mehr oder weniger gelb färben.

c) Tetrahydrat. 4 g Benzoylaceton, gelöst in 400 ccm mit Wasser gesättigtem reinen Äther von 20° (also etwa 4 g Wasser enthaltend), dazu 0,4 g Na in dünnen Scheiben. Unter lebhafter H_2-Entwicklung erscheinen glänzende, farblose Blättchen, der Äther färbt sich ganz schwach rötlich. Nach dem Absaugen mehrmals mit feuchtem Äther gewaschen und nur bis zum Verschwinden des Äthergeruches an der Luft getrocknet.

0,3293 g verlieren über P_2O_5 im Vakuum (10 mm) in 55 Stunden 0,0953 g.

0,2341 g verlieren über P_2O_5 im Hochvakuum in 15 Stunden 0,0677 g.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Na, 4H_2O$:		Gefunden:	
H_2O	28,1	28,9	28,9 %

An der Luft unbeständig, gibt Wasser ab und geht in das Trihydrat über. Schmilzt, frisch dargestellt in ein Bad von 85° eingebracht, zu einer farblosen Flüssigkeit und gibt

bei höherem Erhitzen Wasser ab (vgl. unter b). Die aus dem Tetrahydrat durch Abdestillieren des Wassers erhaltenen wasserfreien Produkte waren fast immer farblos, im Unterschied zu den aus den niederen Hydraten gewonnenen. Das Verhalten der über P_2O_5 entwässerten, anfangs immer farblosen Präparate ist schon unter Ziffer 1 beschrieben.

3. Kalium-Benzoylaceton, $C_6H_5.CO.CH:C(OK).CH_3$? Aus einer Lösung von Benzoylaceton in absolutem Äther mit etwas weniger als der berechneten Menge Kalium in dünnen Scheiben als bräunlichgelber, mikrokrystalliner Niederschlag. Der Äther färbt sich kräftig gelb. Äußerst hygroskopisch, nimmt selbst im Phosphorpentoxydexsiccator langsam an Gewicht zu, sobald die P_2O_5-Füllung nicht mehr völlig frisch ist. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, in der Wärme in Benzol und Toluol, läßt sich aus Benzol umkrystallisieren, unter dem Mikroskop gelbe, doppeltbrechende Nadeln, zum Teil sternförmig gruppiert.

Analysen siehe Hydrat und Alkoholat. Schmilzt im Kathodenlichtvakuum bei 193—195° ohne merkliche Zersetzung zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit und erstarrt wieder krystallin, manchmal auch glasig, ist aber danach, im Gegensatz zum Na-Salz, nicht mehr in Benzol löslich.

a) Monohydrat. Aus Benzoylaceton in feuchtem Äther mit Kaliummetall.

0,1094 g (lufttrocken) gaben 0,0438 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2K, H_2O$:		Gefunden:
K	17,9	18,0 %

Farblose Blättchen, unter dem Mikroskop undeutlich begrenzt, stark doppeltbrechend. Schmilzt bei 150° unscharf. Wenig löslich in Äther und Aceton, unlöslich in Benzol. Verliert das Wasser erst beim Erwärmen im Vakuum und geht dabei in das reine, gelbe Salz über.

b) Monoalkoholat. Beim Umkrystallisieren des wasserfreien Salzes oder des Hydrats aus einem Benzol-Alkoholgemisch. Farblose Blättchen vom Schmp. 150° (unscharf). Verliert den Alkohol erst beim Erwärmen im Vakuum, wobei es wie das Hydrat in das gelbe, wasserfreie Salz übergeht.

3,355 mg (lufttrocken) gaben 1,176 mg K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Na, C_2H_6O$:		Gefunden:
K	15,88	15,73 %

Sidgwick und Brewer[1]) haben offenbar das Alkoholat oder Hydrat für das reine Salz gehalten, sie geben für ihr Präparat, über dessen Herkunft sie nichts Genaueres aussagen, den Schmp. 146° an.

4. Lithium-Benzoylaceton. 5 g Benzoylaceton wurden in 15 ccm Alkohol gelöst, in die berechnete Menge 1 n-Natronlauge eingegossen und mit einer wäßrigen Lösung von 1,7 g Lithiumsulfat versetzt. Nach einigen Stunden hatte sich das Alkoholat des Lithium-Benzoylacetons abgeschieden.

0,1447 g (lufttrocken) gaben 0,0392 g Li_2SO_4.
0,3321 g verloren bei 95° 0,0750 g.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Li, C_2H_6O$:		Gefunden:
Li	3,40	3,24 %
C_2H_6O	21,5	21,3 „

Zentimeterlange, farblose Spieße, löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, in Benzol beim gelinden Erwärmen. Die Lösungen — ausgenommen die wäßrigen — scheiden bald Flocken ab oder erstarren zu Gallerten, die einmal ausgeschiedenen Anteile sind nicht wieder vollständig löslich. Verwittert an der Luft und geht dabei ebenso wie beim Erhitzen in das wasserfreie Salz über.

0,2687 g (bei 95° konstant gemacht) gaben 0,0890 g Li_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Li$:		Gefunden:
Li	4,13	4,18 %

Farbloses Pulver, schmilzt bei etwa 235°, unlöslich in Benzol. Auch das aus Li-Metall und Benzoylaceton in absolutem Äther entstehende Präparat ist benzolunlöslich.

5. Magnesium-Benzoylaceton. Aus 2,5 g Benzoylaceton über das Natriumsalz mit Magnesiumsulfat, wie beim Li-Salz beschrieben, in schlechter Ausbeute neben viel Magnesiumhydroxyd. Auch aus alkoholischen Benzoylacetonlösungen mit Magnesiamixtur. Krystallisiert lösungsmittelfrei aus Alkohol.

0,1624 g gaben 0,0189 g MgO.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Mg$:		Gefunden:
Mg	7,01	7,02 %

[1]) Soc. 127, 2383 (1925).

Derbe, farblose Krystalle, schmilzt bei etwa 267°. Frisch dargestellt leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; die Lösungen sind beständiger als die des Lithiumsalzes. Verliert beim Lagern und Erhitzen die Benzollöslichkeit, gewinnt sie beim Umkrystallisieren aus Alkohol zurück.

Ebullioskopie: Lösungsmittel Benzol. 0,1060 g Subst., 12,56 g Benzol, 0,030 g Erhöhung.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Mg$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 347	723

Beim Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol entsteht ein Trihydrat.

0,0770 g verloren 0,0104 g beim Erhitzen auf 95°.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Mg, 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O 13,5	13,5 %

Farblose, verfilzte Nadeln, in Benzol löslich, die Lösungen sind unbeständig.

6. Barium-Benzoylaceton. Beim Eingießen einer alkoholischen Benzoylacetonlösung in Barytwasser fällt das Trihydrat als farbloses Krystallpulver aus. Kann aus Wasser, besser aus Aceton : Wasser 1 : 3, umkrystallisiert werden.

a) Benzollösliches reines Ba-Benzoylaceton entsteht aus dem Trihydrat oder dem Alkoholat (s. u.) über P_2O_5 im Vakuum. (Bei 10 mm Hg etwa 20 Stunden, im Hochvakuum über Nacht.)

0,1453 g gaben 0,0740 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba 29,9	30,0 %

Farbloses, sehr lockeres Pulver, wenig löslich in Wasser, besser in Alkoholen. Schon in der Kälte, besser in der Wärme (bei 70° etwa zu 3%) in Benzol löslich; beim Erkalten entstehen Flocken von äußerst feinen (Mikroskop), verfilzten Nadeln, die beim Wiedererwärmen meistens nicht mehr vollständig in Lösung gehen, bei öfterem Wiederholen oder nach zeitweiligem Sieden der Lösung oder bei längerem Stehen unter der Mutterlauge werden die ausfallenden Anteile schließlich vollkommen unlöslich. Ebenso mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und anderen organischen Mitteln. In Aceton schon in

der Kälte löslich, die Lösungen sind unbeständig, es fallen bald Flocken von verfilzten Nadeln, nunmehr unlöslich.

b) Benzolunlösliches reines Salz entsteht aus dem Hydrat oder Alkoholat, unter Verlust des Solvatationsmittels, aus dem reinen, benzollöslichen Salz ohne Gewichtsveränderung, beim Erhitzen auf 90—100°.

0,1719 g gaben 0,0861 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Ba$:		Gefunden:
Ba	29,9	29,5 %

Äußerlich vom obigen, benzollöslichen Produkt nicht zu unterscheiden, schmilzt bei etwa 170° zu einer farblosen Flüssigkeit, unlöslich in allen organischen Mitteln, außer in Pyridin und unter Solvatbildung in Alkoholen, in Wasser als Trihydrat löslich.

c) Ba-Benzoylaceton-trihydrat entsteht beim Umkrystallisieren beliebiger Produkte aus Wasser oder wäßrigem Aceton (s. o. unter a):

0,2200 g (aus H_2O, lufttrocken) gaben 0,1004 g $BaSO_4$.
0,2704 g, 0,2152 g verloren über P_2O_5 im Vakuum 0,0280 g, 0,0222 g.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Ba, 3H_2O$:		Gefunden:	
Ba	26,8	26,9	— %
H_2O	10,52	10,35	10,32 „

Alle wasserfreien Präparate gehen beim Liegen an der Luft glatt in das Trihydrat über:

0,2301 g (über P_2O_5 entwässert) nahmen auf 0,0269 g (18 Stunden).
Berechnet: H_2O 10,52 %. Gefunden: 10,46 %.

Farblose Nadeln, Schmelzpunkt wie beim reinen Salz. Löslich in vielen organischen Mitteln, besonders in Benzol bei gelindem Erwärmen, beim Sieden wird Wasser abgespalten, worauf (vgl. beim Na-Benzoylaceton-hydrat) das lösungsmittelfreie, nunmehr unlösliche Salz ausfällt.

d) Ba-Benzoylaceton-alkoholat wird aus beliebigen Präparaten beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten.

0,2596 g (lufttrocken) gaben 0,1208 g $BaSO_4$.
0,2012 g verloren 0,0189 g über P_2O_5 im Vakuum.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Ba, C_2H_6O$:		Gefunden:
Ba	27,2	27,4 %
C_2H_6O	9,12	9,38 „

Entsteht aus dem Hydrat auch bereits beim Übergießen mit Alkohol, unter dem Mikroskop beobachtet man, wie kleine Nädelchen des Trihydrats sich aufspalten und in lange Spieße umgruppieren, die bald das ganze Gesichtsfeld erfüllen.

7. Strontium-Benzoylaceton. Aus 2,5 g Benzoylaceton über das Natriumsalz, wie bei Lithium beschrieben, entsteht das Dihydrat als anfangs schmierige, bald fest werdende Masse, nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol ist es rein.

0,1661 g (lufttrocken) gaben 0,0690 g $SrSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Sr, 2H_2O$:		Gefunden:
Sr	19,7	19,8 %

Farblose verfilzte Nädelchen, Schmp. 237—238°. In Aceton, Chloroform, Benzol beim gelinden Erwärmen löslich, beim Abkühlen erscheinen Flocken, unter dem Mikroskop feinste Nädelchen, die einmal ausgeschiedenen Anteile sind nicht mehr vollständig löslich.

8. Calcium-Benzoylaceton. Aus 4 g Benzoylaceton entsteht wie oben das Dihydrat, sofort krystallin. Zur Reinigung wird es aus Aceton : Wasser 1 : 4 (unter großen Verlusten) umkrystallisiert.

0,1819 g (lufttrocken) gaben 0,0256 g CaO.
0,4843 g verloren 0,0423 g über P_2O_5 im Vakuum (96 Stunden).

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Ca, 2H_2O$:		Gefunden:
Ca	10,1	10,1 %
H_2O	9,04	8,73 „

Gelbstichiges Krystallpulver, Schmp. etwa 200°. Löslich in Alkohol (aus heißen Lösungen scheidet sich eine unfiltrierbare Gallerte ab), Aceton, Wasser. In Benzol in der Kälte praktisch unlöslich, beim Erwärmen ziemlich leicht, die Lösungen erstarren zu opalescierenden Gallerten, welche sich anfangs leicht wieder verflüssigen lassen, bei wiederholtem Erwärmen aber immer unvollständiger in Lösung gehen und schließlich ganz unlöslich werden. Auch das Calciumsalz wird beim Erhitzen auf 90° benzolunlöslich, gewinnt die Löslichkeit aber auf dem Wege über die Solvatation wieder zurück.

Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung des Thymols

Von

F. W. Klingstedt und **E. Sundström**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Åbo, Finnland]

(Eingegangen am 1. April 1927)

Bekanntlich werden die Phenoläther von salpetriger Säure nicht angegriffen, während man aus den entsprechenden Phenolen, die am para-ständigen Kohlenstoffatom nicht substituiert sind, leicht die Nitrosoderivate bekommen kann. In den Äthyl- und Methyläther des Thymols haben wir indes Verbindungen gefunden, die sich nitrosieren lassen, wobei unter Auflösung der Ätherbindung das Nitrosothymol entsteht. Die Nitrosierung läßt sich gut durchführen, wenn man den Äther in gesättigter, alkoholischer Salzsäure mit salpetriger Säure unter Eiskühlung behandelt. Durch besondere Versuche haben wir ermittelt, daß die alkoholische Salzsäure allein die Spaltung des Äthers in der Kälte nicht herbeiführen kann. Ebensowenig vermag verdünnte salpetrige Säure allein, und zwar in essigsaurer Lösung, den Äther in die Nitrosoverbindung umzuwandeln.

Als der isomere Carvacryläther in ähnlicher Weise behandelt wurde, trat gar keine Aufspaltung und Bildung des entsprechenden Nitrosoderivats ein. Man kann sich somit der oben erwähnten Reaktion bedienen, um Thymol in ätherischen Ölen und anderen Gemischen, welche auch Carvacrol enthalten, scharf nachzuweisen. Nach einigemal wiederholtem Umkrystallisieren aus ligroinhaltigem Benzol schmolz das Nitrosothymol bei 170° (korr.), was bedeutend höher als der bisher angegebene Schmelzpunkt ist, während wir für die aus dem reinen Nitrosoderivat dargestellten Aminoverbindung denselben Schmelzpunkt wie andere Forscher fanden. Es wurde noch das Anisol und der Methyl-ortho-kresyläther untersucht, sie ergaben aber keine Nitrosoprodukte. Durch weitere, im Gang

befindliche Versuche beabsichtigen wir einerseits das Verhalten anderer Thymoläther, andererseits die Reaktionsbedingungen dieser bei einem Äther so ungewöhnlich leicht stattfindenden Aufspaltung näher zu untersuchen.

Als wir mehrere von deutschen Chemikalien-Firmen bezogene Handelspräparate nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode untersuchten, konnten wir feststellen, daß das uns gelieferte Carvacrol immer thymolhaltig war. Einige Präparate bestanden sogar überwiegend aus Thymol und man darf wohl in Frage stellen, ob es überhaupt reine Carvacrolpräparate im Handel gibt.

In dem aus cymolsulfosaurem Natrium bereiteten Carvacrol konnten wir dagegen kein Thymol nachweisen. Auf Grund dieser Feststellung kann man mit größerer Sicherheit als früher behaupten, daß die Sulfonierung des p-Cymols mit absoluter Schwefelsäure bei niedriger Temperatur nur an dem zur Methylgruppe ortho-ständigen Kohlenstoffatom stattfindet.[1])

Wir haben weiter Versuche gemacht, um zu ermitteln, ob sich die erwähnte Methode auch für quantitative Bestimmung des Thymols anwenden ließe. Erstens wurde festgestellt, daß die beiden isomeren Phenole durch Methylierung mit Dimethylsulfat in den betreffenden Äther mit gleich guter Ausbeute (90%) übergeführt werden können. Zweitens fanden wir, wie ja dies auch zu erwarten ist, daß die Ausbeute der Nitrosoverbindung von den Nitrosierungsbedingungen in hohem Grade abhängig ist. Aus dem Thymol bekamen wir eine Ausbeute von über 93% der Theorie, als wir die Nitrosierung in wäßrigem Essigsäure–Alkoholgemisch ausführten, während beim Arbeiten in alkoholischer Salzsäure eine Ausbeute von nur 84% erhalten werden konnte. Im ersten Falle war der Niederschlag rein weiß und körnig, im zweiten dagegen schwach gefärbt und etwas schmierig, wodurch das Filtrieren und Auswaschen natürlich erschwert wurde. Leider ließ sich die erste Methode nicht beim Methyläther anwenden, weil dieser in der essigsauren Lösung keine Aufspaltung erleidet. Da die Nitrosierung des Äthers in alkoholischer Salzsäure mit einer Aus-

---

[1]) Vgl. Klingstedt, Kemistsamf. Meddel., Hyllningsskrift för Ossian Aschan, Helsingfors 1920, S. 134.

beute von nur ungefähr 75% verlief und einen etwas schmierigen Niederschlag ergab, versuchten wir durch Zusatz von Essigsäure das Ergebnis zu verbessern. In der Weise konnten wir tatsächlich eine ziemlich konstante Ausbeute von 90% der Theorie erreichen.

Obwohl dieses Ergebnis der quantitativen Versuche noch nicht als sehr genau betrachtet werden darf, zeigt es doch, daß das von uns benutzte Verfahren zu einer brauchbaren quantitativen Bestimmungsmethode für das Thymol ausgebildet werden kann. Wir sind zurzeit mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Experimenteller Teil

Methyläther des Carvacrols und Thymols

Das Carvacrol wurde aus dem Natriumsalz der Cymolsulfosäure durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd dargestellt und im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 43% der berechneten Menge. Das Carvacrol wurde mit 100 ccm Wasser und 40 ccm n/10-Natronlauge und sodann mit 50 g Dimethylsulfat unter Umschütteln allmählich versetzt. Die Temperatur wurde durch Kühlen zwischen 40° und 50° gehalten. Das überschüssige Dimethylsulfat wurde mit konzentrierter Lauge zerstört. Den Äther trockneten wir mit geglühter Pottasche und erhielten nach zweimaliger Destillation bei gewöhnlichem Druck eine Hauptfraktion, die bei 214° siedete und 30 g wog, was einer Ausbeute von rund 90% der berechneten Menge entspricht.

In derselben Weise erhielten wir aus reinem Thymol den entsprechenden Thymoläther in gleich guter Ausbeute.

Äthyl-thymyl-äther

7 g Natrium wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und 30 g Thymol nebst 30 g Bromäthyl zu dieser Lösung gegeben. Nach 5 stündigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und über Pottasche getrocknet. 30 g bei ungefähr 230° siedender Äther wurde erhalten, was einer Ausbeute von 90% entspricht.

Nitrosothymol

10 g Thymol wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und die Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Unter kräftigem Schütteln und guter Kühlung mit Eiswasser wurden 5 g Natriumnitrit (ber. 4,6 g), in 20 ccm 50 prozent. Alkohol gelöst, tropfenweise zugegeben. Nach einiger Zeit entstand ein weißer Niederschlag und als die Reaktion fertig war, wurde das Gemisch in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen auf Ton aus einem Gemisch von Benzol mit etwa 10 % Ligroin mehrmals umkrystallisiert. Schmp. 169—170° (korr.). Die Ausbeute an Rohprodukt war 84 %. Zwei weitere Versuche, die mit 2 g Thymol ausgeführt wurden, ergaben 84 und 79 %.

Da nach Bargellini[1]) die beste Ausbeute des Nitrosoderivats in essigsaurer Lösung entsteht, wurde seine Methode nachgearbeitet. 5 g Thymol wurden in einem Gemisch von 10 g Alkohol und 10 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst. Zu der Lösung wurden unter Eiskühlung 3 g Nitrit in 5 ccm Wasser getropft. Nach einer Stunde wurde filtriert, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es wurden 5,5686 g und 5,5744 g Nitrosothymol erhalten, was einer Ausbeute von 93,2 bzw. 93,5 % entspricht.

Es wurde noch versucht, durch Kombination der beiden Methoden und durch Arbeiten in konzentrierter Lösung eine gute Nitrosierung durchzuführen. 2 g Thymol wurden in 6 ccm Alkohol und 4 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, mit Chlorwasserstoff gesättigt und sodann 1 g Nitrit in 2 ccm Wasser zugetropft. Wir erhielten 1,835 und 1,869 g Nitrosothymol, was einer Ausbeute von nur 76,9 und 78,3 % entspricht.

Aminothymol

Reines Nitrosothymol wurde in der 10 fachen Menge 10 prozent. Ammoniak gelöst. In die Lösung wurde ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Benzol, mit etwas Ligroin gemischt, einigemal umkry-

[1]) Gazz. chim. 53, 234 (1923).

stallisiert. Schmp. 177—178°, was mit den Angaben von Bargellini[1]) und Puxeddu[2]) übereinstimmt.

Nitrosocarvacrol

Aus dem obenerwähnten Carvacrol wurde, wie beim Thymol, die Nitrosoverbindung dargestellt, wobei wir den Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit früheren Angaben bei 153° fanden. Die Reduktion ergab das Aminocarvacrol, welches bei 133° schmolz.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Äther des Thymols

10 g Äthylthymyläther wurden in 80 g Alkohol gelöst und die stark chlorwasserstoffsaure Lösung mit 7,5 g Nitrit in 30 ccm 50 prozent. Alkohol tropfenweise versetzt. Der entstandene Niederschlag schmolz nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 168—169°. Um die Ausbeute an Nitrosothymol zu bestimmen, wurden drei Versuche mit 5 g Äther in 40 ccm Alkohol ausgeführt. Wir erhielten 1,3 bzw. 3 und 4 g von der Nitrosoverbindung. Es stellte sich dabei heraus, daß die Ausbeute um so höher wird, je vollständiger die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Die beste Ausbeute (4 g) entspricht allerdings nur 67 %.

10 g Methyläther wurden in 60 ccm Alkohol gelöst und die Lösung nach Sättigung mit Chlorwasserstoff wie oben mit Nitrit versetzt. Der entstandene Niederschlag schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren bei 169—170° und zeigte mit dem reinen Nitrosothymol vermischt keine Erniedrigung des Schmelzpunkts. Die Analyse ergab:

0,1690 g gaben 0,4152 g CO_2 und 0,1090 g H_2O.
0,1901 g „ 13,0 ccm N bei 21° und 763 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$:		Gefunden:
C	67,04	66,88 %
H	7,26	7,24 „
N	7,82	7,79 „

Das Rohprodukt wog 8 g, was 73 % der theoretischen Ausbeute ausmacht.

[1]) A. a. O.
[2]) Chem. Zentralbl. 1916, II, 471.

Nitrosothymol

10 g Thymol wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und die Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Unter kräftigem Schütteln und guter Kühlung mit Eiswasser wurden 5 g Natriumnitrit (ber. 4,6 g), in 20 ccm 50 prozent. Alkohol gelöst, tropfenweise zugegeben. Nach einiger Zeit entstand ein weißer Niederschlag und als die Reaktion fertig war, wurde das Gemisch in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen auf Ton aus einem Gemisch von Benzol mit etwa 10 % Ligroin mehrmals umkrystallisiert. Schmp. 169—170° (korr.). Die Ausbeute an Rohprodukt war 84 %. Zwei weitere Versuche, die mit 2 g Thymol ausgeführt wurden, ergaben 84 und 79 %.

Da nach Bargellini[1]) die beste Ausbeute des Nitrosoderivats in essigsaurer Lösung entsteht, wurde seine Methode nachgearbeitet. 5 g Thymol wurden in einem Gemisch von 10 g Alkohol und 10 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst. Zu der Lösung wurden unter Eiskühlung 3 g Nitrit in 5 ccm Wasser getropft. Nach einer Stunde wurde filtriert, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es wurden 5,5686 g und 5,5744 g Nitrosothymol erhalten, was einer Ausbeute von 93,2 bzw. 93,5 % entspricht.

Es wurde noch versucht, durch Kombination der beiden Methoden und durch Arbeiten in konzentrierter Lösung eine gute Nitrosierung durchzuführen. 2 g Thymol wurden in 6 ccm Alkohol und 4 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, mit Chlorwasserstoff gesättigt und sodann 1 g Nitrit in 2 ccm Wasser zugetropft. Wir erhielten 1,835 und 1,869 g Nitrosothymol, was einer Ausbeute von nur 76,9 und 78,3 % entspricht.

Aminothymol

Reines Nitrosothymol wurde in der 10 fachen Menge 10 prozent. Ammoniak gelöst. In die Lösung wurde ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Benzol, mit etwas Ligroin gemischt, einigemal umkry-

[1]) Gazz. chim. 53, 234 (1923).

stallisiert. Schmp. 177—178°, was mit den Angaben von Bargellini[1]) und Puxeddu[2]) übereinstimmt.

Nitrosocarvacrol

Aus dem obenerwähnten Carvacrol wurde, wie beim Thymol, die Nitrosoverbindung dargestellt, wobei wir den Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit früheren Angaben bei 153° fanden. Die Reduktion ergab das Aminocarvacrol, welches bei 133° schmolz.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Äther des Thymols

10 g Äthylthymyläther wurden in 80 g Alkohol gelöst und die stark chlorwasserstoffsaure Lösung mit 7,5 g Nitrit in 30 ccm 50 prozent. Alkohol tropfenweise versetzt. Der entstandene Niederschlag schmolz nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 168—169°. Um die Ausbeute an Nitrosothymol zu bestimmen, wurden drei Versuche mit 5 g Äther in 40 ccm Alkohol ausgeführt. Wir erhielten 1,3 bzw. 3 und 4 g von der Nitrosoverbindung. Es stellte sich dabei heraus, daß die Ausbeute um so höher wird, je vollständiger die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Die beste Ausbeute (4 g) entspricht allerdings nur 67 %.

10 g Methyläther wurden in 60 ccm Alkohol gelöst und die Lösung nach Sättigung mit Chlorwasserstoff wie oben mit Nitrit versetzt. Der entstandene Niederschlag schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren bei 169—170° und zeigte mit dem reinen Nitrosothymol vermischt keine Erniedrigung des Schmelzpunkts. Die Analyse ergab:

0,1690 g gaben 0,4152 g CO_2 und 0,1090 g H_2O.
0,1901 g „ 13,0 ccm N bei 21° und 763 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$:		Gefunden:
C	67,04	66,88 %
H	7,26	7,24 „
N	7,82	7,79 „

Das Rohprodukt wog 8 g, was 73 % der theoretischen Ausbeute ausmacht.

[1]) A. a. O.
[2]) Chem. Zentralbl. 1916, II, 471.

10 g Äther wurden in Alkohol gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoff wie früher gesättigt. Sie wurde, um jede Erwärmung zu vermeiden, auf 500 g Eis gegossen. Die Lösung sättigten wir mit Kochsalz, trennten die Ölschicht ab und schüttelten einmal mit Äther aus. Die ätherische Lösung und das Öl wurden vereinigt und das Gemisch zweimal mit etwas gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Glaubersalz erhielten wir bei der Rektifikation ein Öl mit dem Sdp. 215—216°. 1,7 ccm dieses Öls wurde in der Bürette mit 12 ccm 5prozent. Natronlauge gemischt und während einer Stunde kräftig geschüttelt. Nach 24 stündigem Stehen hatte sich wieder eine Ölschicht von 1,6 ccm gebildet. Sie bestand aus dem unveränderten Äther des Thymols.

Da das Verfahren von Bargellini beim Thymol eine sehr gute Ausbeute von Nitrosothymol gegeben hatte, behandelten wir den Äther in obenerwähnter Weise mit salpetriger Säure in essigsaurer Lösung. Es entstand kein Niederschlag und der Äther blieb unverändert.

Weil die zuerst angewandte Methode eine verhältnismäßig schlechte Ausbeute (73 %) ergeben hatte, und der Versuch in essigsaurer Lösung zu nitrosieren negativ verlief, versuchten wir durch Kombination der beiden Methoden die Nitrosierung des Äthers mit besserer Ausbeute durchzuführen. Da sich beim reinen Thymol gezeigt hatte, daß die Nitrosierung in zu konzentrierter Lösung unvorteilhaft ist, wandten wir jetzt eine verhältnismäßig große Menge des Lösungsmittels an. Etwa 2 g Methyläther wurden in 30 ccm Alkohol und 4 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt und eine Lösung von 1 g Nitrit in 2 g Wasser wie früher zugegeben. In dieser Weise erhielten wir einen Niederschlag, der weniger schmierig und leichter auszuwaschen war als derjenige, den wir nach dem zuerst benutzten Verfahren bekommen hatten.

2,0726 g	Äther	ergab	2,008 g	Nitrosothymol	= 88,7 %
2,0468 g	„	„	2,012 g	„	= 90,0 „
2,057 g	„	„	2,057 g	„	= 91,6 „
				Im Mittel	90,1 %

Nach diesem Verfahren untersuchten wir nun ein Handelspräparat von Carvacrol, welches sehr rein sein sollte. 4,1234 g

von diesem Carvacrol und 4 g reines Thymol wurden gemischt und das Gemisch wie oben methyliert. Der Äther wurde nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen nitrosiert.

2,0472 g	Äther ergab	1,2673 g	Nitrosothymol
2,0613 g	„ „	1,3094 g	„

Wenn man mit einer Ausbeute von 90 % Nitrosoverbindung rechnet, so sieht man, daß die erhaltene Menge dieser Verbindung bedeutend größer ist als diejenige Menge, welche dem beigemischten Thymol entspricht. Das Carvacrol muß also thymolhaltig sein und es ist leicht zu errechnen, daß das Präparat rund 30 % Thymol enthält. Die erste Analyse gibt nämlich 27,2, die zweite 30,3 %.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

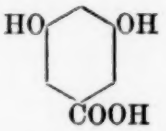
Die Synthese eines neuen Resorcylaldehyds

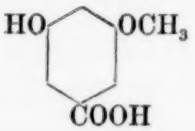
Von

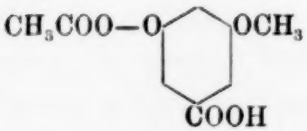
F. Mauthner.

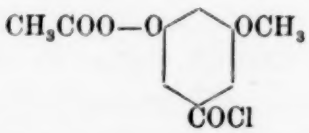
(Eingegangen am 3. Mai 1927)

Die in der Natur vorkommenden bisher bekannten, von dem Divarin sich ableitenden Pflanzenstoffe wie die Divaricatinsäure und Divaricatsäure[1]) sind partiell alkylierte Derivate. Synthetisch sind bisher dargestellt worden die nicht alkylierten Verbindungen (Divarin)[2]). Um die Synthese auch der partiell alkylierten Verbindungen in Angriff zu nehmen, beschäftigte ich mich zunächst mit der Untersuchung der partiellen Alkylierung der Metadioxybenzoesäure (I). Bei der Untersuchung der Einwirkung von 1 Mol. Alkali und Dimethylsulfat auf 1 Mol. Metadioxybenzoesäure konnte die Monomethylmetadioxybenzoesäure (II) unter den Reaktionsprodukten nicht gefaßt werden.

I. 

II. 

III. 

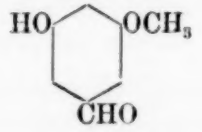
IV. 

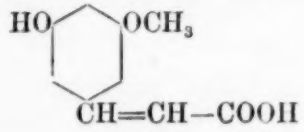
Als indessen entsprechend den Erfahrungen[3]), die bei der partiellen Alkylierung des Gallussäuremethylesters gemacht wurden, auch hier auf 1 Mol. Metadioxybenzoesäuremethylester

---

[1]) O. Hesse, dies. Journ. [2] **83**, 42 (1911).
[2]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] **108**, 109 (1924).
[3]) F. Mauthner, Ann. Chem. **449**, 102 (1926).

1 Mol. Alkali und Dimethylsulfat einwirken gelassen wurde, konnte die bisher unbekannte Monomethylmetadioxybenzoesäure (II) dargestellt werden. Die Monomethylmetadioxybenzoesäure lieferte in alkalischer Lösung mit chlorkohlensaurem Methyl die 3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoesäure (III). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstand daraus das 3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoylchlorid (IV). Bei der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff nach Rosenmund bildete sich der 3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzaldehyd. Die letztere Verbindung konnte im Wasserstoffstrome durch verdünnte Lauge zum 3-Oxy-5-methoxy-1-benzaldehyd (V) verseift

V. 

VI. 

werden. Als erste Anwendung dieses neuen Resorcylaldehyds für synthetische Zwecke führte ich die Synthese der 3-Oxy-5-methoxy-1-zimtsäure aus. Die Synthese dieser Säure gelingt nach dem Knoevenagelschen Verfahren durch Kondensation des 3-Oxy-5-methoxy-1-benzaldehyds mit Malonsäure bei Gegenwart von Piperidin, wobei unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung sogleich die 3-Oxy-5-methoxy-1-zimtsäure entsteht.

Experimenteller Teil

3-Oxy-5-methoxy-1-benzoesäure

Metadioxybenzoesäuremethylester ist schon in kleinen Mengen von Herzig und Epstein[1]) durch Veresterung der Metadioxybenzoesäure gewonnen worden. Für die Darstellung von größeren Mengen dieser Verbindung hat sich die folgende Arbeitsweise als zweckmäßig erwiesen:

200 g Metadioxybenzoesäure wurden mit 400 ccm absolutem Methylalkohol übergossen und 20 Minuten lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und dann der Alkohol auf $^1/_3$ Volumen abdestilliert. Der Rück-

[1]) Monatsh. 29, 668 (1908).

stand wurde mit Äther gut extrahiert und die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung zweimal durchgeschüttelt. Von der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand aus 400 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert. Das Rohprodukt enthält einen hartnäckig anhaftenden dunkelvioletten Farbstoff, den man durch dreimalige Behandlung mit viel Tierkohle entfernen kann. Der beim Abkühlen der Lösung auskrystallisierende Ester wird abgesaugt und zeigt die von Herzig und Epstein angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 85 g. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen des Esters (10 g) gewonnen werden. Den Rest (16 g) gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge.

10 g fein gepulverter Metadioxybenzoesäuremethylester wurden unter kräftigem Umschwenken in kleinen Portionen in eine erkaltete Lösung von 2,4 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser eingetragen. Die Lösung wurde noch einige Minuten bis zur vollständigen Lösung des Esters geschüttelt. Dann fügt man 6 ccm Dimethylsulfat hinzu, kühlt mit kaltem Wasser und schüttelt eine halbe Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ccm 10prozent. Natronlauge alkalisch gemacht, gut abgekühlt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb 1 g einer Substanz zurück, die sich als Metadimethoxybenzoesäuremethylester erwies. Die alkalische Lösung wurde mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit 40 g calciniertem Natriumcarbonat versetzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit Äther extrahiert und lieferte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Krystallisation des Rückstandes aus Benzol 0,2 g unverändertes Ausgangsmaterial. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde mit Äther extrahiert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 50 ccm Benzol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade extrahiert und lieferte 0,15 g Metadimethoxybenzoesäure. Die mit Benzol extrahierte Substanz wurde aus 30 ccm Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 3,1 g. Diese Operation wurde noch zweimal mit 25 ccm Wasser wiederholt und lieferte so 1,5 g reine 3-Oxy-5-methoxy-1-benzoesäure.

20,710 mg gaben 43,270 mg CO_2 und 8,970 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_4$:		Gefunden:
C	57,14	56,97 %
H	4,76	4,81 „

Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 202—203° schmelzen; sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Die alkoholische Lösung der Verbindung zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung.

3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoesäure

8,7 g Monomethyl-α-resorcylsäure wurden in 103,5 ccm n-Natronlauge gelöst und in einer Kältemischung bis zum Gefrieren der Lösung abgekühlt. Dann wurden unter kräftigem Schütteln 5,4 g chlorkohlensaures Methyl in drei Portionen im Laufe von 30 Minuten hinzugefügt, wobei jedesmal vorher die Lösung stark abgekühlt wurde. Nachher wurde die Lösung angesäuert, die ausfallende Carbomethoxyverbindung auf ein Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Aceton unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 10,4 g.

19,720 mg gaben 38,340 mg CO_2 und 8,070 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$:		Gefunden:
C	53,1	53,01 %
H	4,4	4,54 „

Die Verbindung schmilzt bei 145—146°; sie ist leicht löslich in Aceton und in warmem Benzol; in kaltem Ligroin ist sie unlöslich, etwas löslich in der Wärme.

3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoylchlorid

14,6 g fein gepulverte und getrocknete Carbomethoxy-α-resorcylsäure wurden in einem zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit Chlorcalciumrohr versehenen Fraktionierkolben mit 30 ccm trockenem Chloroform übergossen und mit 17 g gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt. Nach der ersten heftigen Reaktion wurde das Gemisch noch 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die flüchtigen Produkte wurden dann im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Tempe-

ratur abdestilliert und der Rückstand aus 150 ccm siedendem Ligroin umkrystallisiert. Aus der in Eiswasser gestellten Lösung schied sich das Chlorid aus, es wurde filtriert und mit Petroläther gut ausgewaschen. Ausbeute 18,8 g.

0,2277 g gaben 0,1325 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	14,51	14,40 %

Das Chlorid bildet farblose Krystalle, die unscharf bei 57—58° schmelzen; es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform.

3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzaldehyd

3 g Chlorid wurden in 15 ccm trockenem Toluol gelöst, mit 2 g Palladium–Bariumsulfat-Katalysator versetzt und 6 Stunden lang ein getrockneter Wasserstoffstrom durch die Lösung geleitet, wobei die Temperatur der Lösung durch ein Ölbad dauernd auf 110° gehalten wurde. Dann wurde vom Katalysator heiß abfiltriert und mit warmem Benzol gut nachgewaschen. Die Lösung wurde im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur abdestilliert und der Rückstand in einen Vakuumexsiccator gestellt. Die Substanz wurde nicht weiter gereinigt, sondern wie nachfolgend angegeben, direkt verseift.

3-Oxy-5-methoxy-1-benzaldehyd

11,6 g Carbomethoxyverbindung wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, in eine Woulfsche Flasche gefüllt und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Dann wurden 44,5 ccm 2 n-Natronlauge zutropfen gelassen und unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Währenddessen scheidet sich das Natriumsalz des Aldehyds größtenteils aus. Dann wird mit 48 ccm 2 n-Schwefelsäure angesäuert und die Lösung im Vakuum bei 40° eingedampft. Beim Konzentrieren scheidet sich der Aldehyd aus und wird auf einem Tonteller getrocknet. Ausbeute 5,9 g. Durch Extraktion der Mutterlauge mit Äther konnte noch 1 g des Aldehyds gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wurde der Aldehyd aus Ligroin unter Zuhilfenahme von Tier-

kohle umkrystallisiert. Ganz rein erhält man ihn durch Krystallisation aus heißem Wasser (für 1 g 30 ccm Wasser).

20,830 mg gaben 48,380 mg CO_2 und 10,190 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_3$:		Gefunden:
C	63,15	63,32 %
H	5,26	5,43 „

Der Aldehyd bildet farblose Nadeln, die bei 130—131° schmelzen; er ist in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwer in Ligroin. Zur weiteren Charakterisierung des Aldehyds wurden noch das p-Nitrophenylhydrazon und das Semicarbazon dargestellt.

1 g Aldehyd wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, erwärmt und mit einer heißen Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin in 20 ccm Essigsäure (50 %) versetzt. Das Hydrazon scheidet sich gleich aus und wird zur weiteren Reinigung aus 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert.

7,430 mg gaben 1,025 ccm N bei 19° und 712 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_4$:		Gefunden:
N	14,63	14,76 %

Das Hydrazon bildet rote Nadeln, die bei 221—222° schmelzen, es ist leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich dagegen in Benzol.

1 g Aldehyd wurde in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 g Natriumacetat, beides in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach dreistündigem Erwärmen mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade wird die Masse mit viel Wasser versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Zur Reinigung wird das Semicarbazon aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

7,120 mg gaben 1,30 ccm N bei 19° und 721 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
N	20,09	19,97 %

Das Semicarbazon bildet farblose Nadeln, die bei 197 bis 198° schmelzen; sie sind leicht löslich in Alkohol und Aceton; sehr schwer in Benzol.

3-Oxy-5-methoxy-1-zimtsäure

1 g Aldehyd, 1 g Malonsäure wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 1 g Piperidin $^3/_4$ Stunde lang am Wasserbade

erwärmt. Der Rückstand wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm 10 prozent. Schwefelsäure versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden filtriert, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

20,100 mg gaben 45,550 mg CO_2 und 9,670 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	61,86	61,79 %
H	5,15	5,34 „

Die Säure bildet farblose Nadeln, die bei 198—199° schmelzen; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in warmem.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

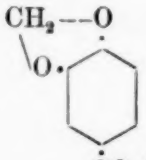
Uber eine neue Synthese des Acetopiperons

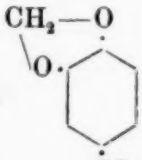
Von

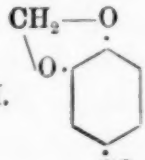
F. Mauthner

(Eingegangen am 3. Mai 1927)

Das Acetopiperon ist von Ciamician und Silber[1]) bei der Oxydation des Protocotoins erhalten worden (III). Synthetisch ist bisher am zweckmäßigsten seine von Posner[2]) aufgefundene

I. 

II. 

III. 

Darstellung, die auf der Spaltung des Acetopiperonoxims beruht, eine Verbindung, die durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylendioxyzimtsäure entsteht. Bei der Weiterführung meiner Untersuchungen über die Synthese der aromatischen Oxyketone[3]), habe ich noch eine einfachere Synthese aufgefunden. Die Synthese des Acetopiperons ist auf dem üblichen Wege aus dem Chlorid der Piperonylsäure und Acetessigester nicht durchführbar, weil die Piperonylsäure nicht normal[4]) mit Phosphorpentachlorid reagiert. Indessen gelingt die Synthese auf dem von mir in den letzten Jahren für die Synthese der aromatischen Oxyketone öfter eingeschlagenen Wege, durch Kondensation des Piperonylsäureesters (I) mit Essigsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium zum Methylendioxybenzoylessigester (II). Diese Verbindung geht durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Acetopiperon (III) über.

---

[1]) Ber. **24**, 2989 (1891); **25**, 1127 (1892).
[2]) Ann. Chem. **389**, 67 (1912).
[3]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] **82**, 275 (1910); **112**, 57, 270 (1926).
[4]) Fittig u. Remsen, Ann. Chem. **159**, 139 (1871).

Experimenteller Teil

Piperonylsäuremethylester

Die Piperonylsäure wurde nach der vor kurzem von Cattelain[1]) mitgeteilten Methode durch Oxydation des Piperonals mit Kaliumpermanganat gewonnen. Zur Gewinnung des Esters wurden 50 g Piperonylsäure mit 400 ccm Methylalkohol übergossen und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach sechsstündigem Erhitzen am Wasserbade wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die Lösung wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Masse wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und lieferte 47 g Ester, der bei 270—271° unter 777 mm siedete. Entsprechend früheren Literaturangaben[2]) schmolz der aus Ligroin umkrystallisierte Ester bei 51—52°.

19,840 mg gaben 43,740 mg CO_2 und 8,150 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_4$:		Gefunden:
C	60,0	60,13 %
H	4,4	4,56 „

3,4-Methylendioxybenzoylessigester

47,9 g Piperonylsäuremethylester, 29 g essigsaures Äthyl und 6,2 g Natriumdraht wurden 8 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die Reaktionsmasse mit 400 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt, bis die Ketosäure in Lösung ging. Hierauf wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit ganz verdünnter Natronlauge öfter durchgeschüttelt. Beide alkalische Lösungen wurden unter Kühlung angesäuert und die ausfallende Ketosäure mit Äther extrahiert. Die Lösung wird zweimal mit einer konzentrierten Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Substanz erstarrt bald und wird zur weiteren Reinigung zuerst von öligen Anteilen auf Tonteller befreit, dann aus Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute an Rohprodukt 25 g.

---

[1]) Bull. soc. chim. [4] **39**, 1186 (1926).
[2]) Rec. trav. chim. **16**, 47 (1897).

21,090 mg gaben 47,310 mg CO_2 und 9,180 mg H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5$:		Gefunden:
C	61,0	61,17 %
H	5,1	4,83 „

Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 70—71° schmelzen; sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde noch das Pyrazolonderivat dargestellt. 1 g Ketosäure, in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, wurde mit 1 g Phenylhydrazin (20 ccm Essigsäure 50 %) versetzt und kurze Zeit erwärmt. Das ausfallende Pyrazolonderivat wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

6,540 mg gaben 0,60 ccm N bei 19° und 728 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
N	10,00	10,13 %

Schwach gelbgefärbte Nadeln, die bei 145—146° schmelzen; leicht löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, schwer in warmem Ligroin.

Acetopiperon

Für die Umwandlung der Ketosäure in Acetopiperon verwendet man das Rohprodukt wie folgt:

15,9 g Ketosäure wurden mit 400 ccm 10 prozent. Schwefelsäure 8 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch ausgeäthert (der geschmolzene und erstarrte Anteil ist nur in warmem Äther löslich), die Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibendes Keton wurde auf Tonteller getrocknet (5,1 g) und aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Schmp. 87—88°.[1])

20,550 mg gaben 49,700 mg CO_2 und 9,240 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_3$:		Gefunden:
C	65,8	65,93 %
H	4,9	4,99 „

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde das scheinbar noch nicht beschriebene p-Nitrophenylhydrazon und das Semicarbazon dargestellt.

[1]) Ciamician u. Silber, Ber. 24, 2989 (1891).

1 g Acetopiperon wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und warm mit einer Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin, in Essigsäure (20 ccm 50 prozent.) gelöst, versetzt. Sogleich scheidet sich das Hydrazon aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

6,680 mg gaben 0,87 ccm N bei 20° und 721 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_4N_3$:		Gefunden:
N	14,04	14,20 %

Rote Nadeln, die bei 205—206° schmelzen; leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton.

1 g Acetopiperon wurde in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 g Natriumacetat, beides in wenig Wasser gelöst, versetzt und 3 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt und das ausfallende Semicarbazon aus Alkohol umkrystallisiert.

5,920 mg gaben 1,05 ccm N bei 19° und 713 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	19,0	19,18 %

Das Semicarbazon bildet farblose Nadeln, die bei 241 bis 242° schmelzen; leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in warmem Benzol, sehr schwer in Aceton.

4′,5′-Oxymethylen-3,4,5-trimethoxychalkon

Der zur Darstellung des Chalkons nötige Trimethylgallusaldehyd wurde nach dem früher angegebenen Verfahren[1]) dargestellt.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt: 1 g Acetopiperon und 1 g Trimethylgallusaldehyd wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und unter kräftigem Schütteln mit 1,2 g 50 proz. Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wird einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und das ausgeschiedene Kondensationsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert.

19,986 mg gaben 48,670 mg CO_2 und 9,820 mg H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$:		Gefunden:
C	66,7	66,40 %
H	5,2	5,44 „

Das Chalkon bildet hellgelbe Nadeln, die bei 147—148° schmelzen; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, dagegen schwerer in warmem Ligroin.

[1]) F. Mauthner, Ber. 41, 920 (1908).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Kondensationen von 2-Nitrofluoren mit aromatischen Aldehyden

Von

Joseph Loevenich und **Arnold Loeser**

(Eingegangen am 4. Mai 1927)

In seinen Arbeiten über Fluoren berichtet A. Sieglitz[1]) über Kondensationen von Fluoren, 2,7-Dibrom- und 2,7-Dichlorfluoren mit aromatischen und mit substituierten aromatischen Aldehyden. Er kommt dabei zu dem Ergebnis, daß der saure Charakter der CH_2-Gruppe des Fluorens — und damit die Kondensationsfähigkeit — bedeutend verstärkt wird, wenn sich Halogenatome im Kerne befinden. Es lag nun nahe, auch andere Gruppen auf diese Fähigkeit hin zu prüfen. Am geeignetsten erwies sich das 2-Nitrofluoren, das uns in großer Menge in reiner Form zur Verfügung stand, und dessen leichtere Kondensationsfähigkeit bereits von Sieglitz[2]) erkannt wurde. Hierdurch angeregt, haben wir weitere Untersuchungen unternommen, die die Sieglitzsche Schlußfolgerung nur bestätigen. Die erhaltenen Kondensationsprodukte krystallisieren gut, sind alle intensiv gelb gefärbt und haben die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Sie sind sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Eisessig und schwer löslich in Alkohol und Äther. Regelmäßig erhielten wir als Nebenprodukt geringe Mengen einer roten krystallinischen Substanz, deren Untersuchung noch fortgesetzt wird.

[1]) Ber. **52**, 1513 (1919); **53**, 1232 (1920); **54**, 2072 (1921).
[2]) Ber. **54**, 2073 (1921).

Beschreibung der Versuche

2-Nitro-fluoren

Das als Ausgangsmaterial benutzte 2-Nitro-fluoren wurde nach den Angaben von Diels[1]) dargestellt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle erhielten wir gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 157,5 bis 158° (korr.), während Diels für die reine Verbindung 156° (korr.) angibt.

Fulvene des 2-Nitro-fluorens

Die Darstellung der Kondensationsprodukte erfolgte in Anlehnung an die von A. Sieglitz für Fluoren[2]), 2,7-Dibrom-fluoren[3]) und 2,7-Dichlor-fluoren[4]) angegebene Methode: 0,4 g Natrium wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit der Lösung von 10 M.M. 2-Nitro-fluoren in 100 ccm Alkohol versetzt. Es trat sofort eine intensive Rotfärbung auf, die aber beim Zugeben der berechneten Menge Aldehyds (10 M.M.) in 20 ccm Alkohol verschwand. Nach kurzem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt, das sich in der Regel schon in der Hitze auszuscheiden begann, 16 Stunden unter Luftabschluß stehen gelassen und nach dem Absaugen aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Die Ausbeuten an Reinprodukt waren gut und betrugen durchschnittlich über 50% der Theorie.

9-Benzal-2-nitro-fluoren

Dunkelgelbe, glänzende Nädelchen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig. Schmp. 148,5—149,5° (korr.). Ausbeute: 65,5%.

0,1055 g gaben 0,3101 g CO_2 und 0,0423 g H_2O.
0,1402 g „ 6,05 ccm N bei 19,5° und 756 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{13}NO_2$:		Gefunden:
C	80,3	80,16 %
H	4,3	4,49 „
N	4,7	4,92 „

[1]) Ber. **34**, 1759 (1901).
[2]) Ber. **52**, 1514 (1919).
[3]) Ber. **53**, 1237 (1920).
[4]) Ber. **54**, 2074 (1921).

9-p-Methylbenzal-2-nitro-fluoren

Kleine, sternförmig angeordnete gelbe Nädelchen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig. Schmp. 163,5 bis 164,5° (korr.).

0,1984 g gaben 0,5845 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.
0,1933 g „ 7,2 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
C	80,5	80,34 %
H	4,8	4,85 „
N	4,5	4,27 „

9-o-Methoxybenzal-2-nitro-fluoren

Lange, feinverästelte gelbe Nadeln nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig. Schmp. 212—213° (korr.). Ausbeute: 51,5% der Theorie.

0,2156 g gaben 0,6035 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.
0,2411 g „ 8,10 ccm N bei 20° und 766 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
C	76,6	76,35 %
H	4,6	4,57 „
N	4,2	3,95 „

9-p-Methoxybenzal-2-nitro-fluoren

Kleine, orangegelbe Nadeln in einer Ausbeute von 65,1% der Theorie, die zweimal aus Eisessig umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 146—147° (korr.) besaßen.

0,1053 g gaben 0,2949 g CO_2 und 0,0439 g H_2O.
0,1457 g „ 5,0 ccm N bei 20,5° und 769 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
C	76,6	76,38 %
H	4,6	4,67 „
N	4,2	3,97 „

9-o-Äthoxybenzal-2-nitro-fluoren

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig kleine citronengelbe, sternförmige Krystalle vom Schmp. 162,5—163,5° (korr.). Ausbeute: 47%.

I. 0,2384 g gaben 0,6714 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.
II. 0,1012 g „ 2,95 ccm N bei 18° und 766 mm.
0,2416 g „ 7,05 ccm N bei 22° „ 767 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3N$:	Gefunden: I.	II.
C	76,9	76,81	— %
H	5,0	5,13	— „
N	4,08	3,44	3,40 „

9-p-Äthoxybenzal-2-nitro-fluoren

Grünstichiggelbe, lange glänzende Nadeln vom Schmp. 156 bis 157° (korr.) nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig.

0,1068 g gaben 0,3003 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.
0,1714 g „ 6,0 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
C	76,9	76,69 %
H	5,0	5,12 „
N	4,08	3,97 „

9-Piperonal-2-nitro-fluoren

Tiefgelbe, sternförmig angeordnete seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 214—215° (korr.). Diese Verbindung wurde, zunächst zweimal aus Eisessig und schließlich noch einmal aus Chloroform umkrystallisiert, in einer Ausbeute von 66,2% der Theorie erhalten.

I. 0,1238 g gaben 0,3334 g CO_2 und 0,0451 g H_2O.
II. 0,1179 g „ 3,85 ccm N bei 19,5° und 756 mm.
0,1597 g „ 5,8 ccm N bei 20° und 769 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{13}O_4N$:	Gefunden: I.	II.
C	73,5	73,45	— %
H	3,8	4,08	— „
N	4,1	3,73	4,21 „

9-3,4-Dimethoxybenzal-2-nitro-fluoren

Diese Verbindung wurde durch Kondensation von Veratrumaldehyd, den wir durch Methylieren von Vanillin darstellten, mit 2-Nitrofluoren als rotgelbe, verfilzte Nadeln erhalten. Schmp. 179—180° (korr.) (aus Eisessig).

0,1594 g gaben 0,4285 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.
0,1516 g „ 4,95 ccm N bei 21° und 746 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_4N$:		Gefunden:
C	73,5	73,24 %
H	4,7	4,79 „
N	3,9	3,72 „

9-o-Chlorbenzal-2-nitro-fluoren

Citronengelbe, fein verästelte Nädelchen nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig. Schmp. 240,5—241,5° (korr.). Ausbeute: 56,7 %.

0,1476 g gaben 0,0643 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2NCl$:		Gefunden:
Cl	10,62	10,78 %

9-m-Brombenzal-2-nitro-fluoren

Dunkelorange Nädelchen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig. Schmp. 155,5—156,5 (korr.). Ausbeute: 55,7 %.

0,1857 g gaben 0,0931 g AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2NBr$:		Gefunden:
Br	21,13	21,33 %

9-m-Jodbenzal-2-nitro-fluoren

Kleine, strahlenförmig gruppierte, glänzende gelbe Nädelchen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig. Schmp. 168—169° (korr.).

0,2830 g gaben 0,1576 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2NJ$:		Gefunden:
J	29,85	30,14 %

9-Cinnamal-2-nitro-fluoren

Sternförmig gruppierte, grünlichgelbe Nadeln nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig vom Schmp. 230,5 bis 231,5° (korr.). Die Ausbeute war nur gering. Außerdem war die Reindarstellung des Kondensationsproduktes durch das häufige Umkrystallisieren mit beträchtlichen Verlusten verbunden.

0,0802 g gaben 0,2381 g CO_2 und 0,0348 g H_2O.
0,1032 g „ 4,1 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
C	81,2	80,98 %
H	4,6	4,85 „
N	4,3	4,6 „

9-Furfural-2-nitro-fluoren

Grünlichgelbe, leuchtende Nädelchen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform unter Verwendung von Tierkohle. Schmp. 213,5—214,5° (korr.). Ausbeute: 34,4%.

0,1156 g gaben 0,3156 g CO_2 und 0,0422 g H_2O.
0,1466 g „ 6,1 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
C	74,7	74,46 %
H	3,8	4,09 „
N	4,8	4,59 „

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Pharmakognostischen Instituts der Universität Wien

Über neue Kondensationsprodukte des Vanillins und des Salicylaldehyds mit Aceton und über den Mechanismus dieser Kondensationen

Von

Erhard Glaser und **Erwin Tramer**

(Eingegangen am 28. Mai 1927)

Bezüglich der synthetischen Gewinnung von Arzneimitteln mit vorausbestimmter Wirkung stehen sich zwei Anschauungen gegenüber: Die eine macht, gestützt auf die Auffassung von Ehrlich über den Aufbau bakterieller Gifte aus wirksamen, mit besonderen chemischen Affinitäten ausgestatteten Atomgruppen, die einzelnen Gruppen im chemischen Gefüge des Moleküls für seine Gesamtwirkung verantwortlich, die andere erklärt demgegenüber nicht die verschiedenen Atomgruppen als die Träger der Einzelwirkungen, sondern führt sie auf den Gesamtcharakter des Stoffes, auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des ganzen Moleküls zurück.

Die Arzneimittelbereitung wird daher zur Erzielung kombinierter Wirkungen die eine Teilwirkung ausübenden Molekel möglichst als unverändertes Ganze untereinander, entweder mittels eines Bindemittels oder ohne ein solches, zu einem einheitlichen Körper zusammenzuschließen haben, um möglichst beiden Anschauungen gerecht zu werden.

Da bei Rheumatismus neben der durch Salicylsäure hervorgerufenen spezifischen auch eine Beeinflussung des Herzens indiziert erscheint, wurde versucht, um jenen Anschauungen gerecht zu werden, die derartige Wirkungen ausübenden Stoffe, Salicylaldehyd und Vanillin, zu einer Verbindung zu vereinigen, wobei, wenn die Wirkung der einzelnen Komponenten hierbei

intakt bleibt, auch durch die Vergrößerung des Moleküls eine größere pharmakologische Wirksamkeit erwartet werden durfte.

Zu diesem Zwecke erschien die Kondensation von Aldehyden und Ketonen in der Art, wie Claisen[1][2]) sie zuerst durchgeführt hat, am besten geeignet. Dieser erhielt aus Benzaldehyd und Aceton durch Kalilauge neben Dibenzyliden-Aceton Monobenzyliden-Aceton. Es war also damit bewiesen, daß Wasserstoffatome des Acetons mit einem oder zwei Sauerstoffatomen zweier oder einer Aldehydgruppe in Reaktion treten. Beckström[3]), Francesconi[4]), Claisen[5]), Bablich[6]), Harries[7]) kondensierten mit einer Methylgruppe des Acetons und seiner Derivate sowie mit gemischt aliphatisch-aromatischen Ketonen, wie Acetophenon, ein Mol eines Aldehyds, oder mit zwei Methylgruppen 2 Mol desselben oder auch verschiedener Aldehyde [Scholtz[8]), Kostanecki[9]), Francesconi[4])]. Als Kondensationsmittel wurden konzentrierte Salzsäure, konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte oder verdünnte Kalilauge verwendet und dabei Zimmertemperatur eingehalten. Es entstehen auf diese Weise Farbstoffe, Indicatoren u. a.; es kommen aber auch solche Körper in der Natur vor. So haben Lapworth und Wykes[10]) das Vanillal-Acetylaceton als scharfen Bestandteil des Ingwers erkannt.

Zur Darstellung gelangten Salicyliden-vanillal-Aceton aus Vanillal-Aceton in alkoholischer Lösung mit 10 prozent. NaOH als Kondensationsmittel in schönen grünlichgelben Rhomben vom Schmp. 155°, das Diacetylderivat in gelblichweißen Nadeln vom Schmp. 149°, das Dibenzoat vom Schmp. 175—176°, alle in guter Ausbeute. Als Nebenprodukt hat sich ein Isomeres des Dioxydibenzal-Acetons in

---

[1]) L. Claisen u. Claparede, Ber. **14**, 349 (1881).
[2]) L. Claisen, Ber. **14**, 2468 (1881).
[3]) R. Beckström, Chem. Zentralbl. **1904**, I, 1008.
[4]) L. Francesconi u. G. Cusmano, Gazz. chim. **38**, 2, 70 (1908).
[5]) Claisen u. Ponder, Ann. Chem. **233**, 137 (1886).
[6]) H. Bablich u. St. v. Kostanecki, Chem. Zentralbl. **1896**, I, 233.
[7]) Harries, Ber. **24**, 3180 (1891).
[8]) Scholtz, Ber. **29**, 614 (1896).
[9]) Kostanecki u. Maron, Ber. **31**, 726 (1898).
[10]) Artur Lapworth u. Friedrich H. Wykes, Journ. Chem. Soc. London **127**, 790 (1925).

grünlichen, wetzsteinförmigen Krystallen gebildet, das bei 152° unter Zersetzung schmilzt.

Das mit konzentrierter Salzsäure als Kondensationsmittel aus Vanillin und Aceton hergestellte Divanillal-Aceton krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in orangefarbenen Drusen, im wasserfreien Zustande in grünen Prismen und schmilzt bei 155—156°, also bei derselben Temperatur wie das Salicylidenvanillal-Aceton, eine Erscheinung, die bei anderen derartigen Verbindungen auch konstatiert werden konnte. Sein in gelben glitzernden Krystallen sich ausscheidendes Diacetylderivat schmilzt ausnahmsweise höher als die Muttersubstanz, während alle anderen von derartigen Körpern hergestellten Acetylderivate tiefer schmelzen, nämlich bei 182°. Der Schmelzpunkt des farblosen Dibenzoylderivates beträgt 192°, der des Tetrabromids des Diacetats 159—161° unter Zersetzung.

Das aus Bromvanillin und Aceton unter 10% NaOH kondensierte Bromvanillal-Aceton, in gelben sechseckigen Krystallen sich ausscheidend, hatte den Schmp. 147°, sein in weißen rhombischen Plättchen krystallisierende Acetylderivat schmilzt bei 135—136°. Das Natriumsalz des Bromvanillal-Acetons krystallisiert in langen gelben Nadeln.

Nach dem Verlauf der Kondensation von Aldehyd und Keton in wäßriger Lösung durch Alkali ist anzunehmen, daß analog der von Wieland über die Oxydation der Aldehyde zu Säuren unternommenen Versuche, auch in der wäßrig-alkalischen Lösung der Aldehyd ein Hydrat bildet, durch dessen Unbeständigkeit der eigentliche Mechanismus der Kondensation sich erklärt. Da in salz- oder schwefelsaurer Lösung dieselben Kondensationsprodukte sich bilden lassen, so ist anzunehmen, daß der Kondensation auch in diesem Falle Säureanlagerungsprodukte vorausgehen; es konnte das durch Beispiele belegt werden.

Beschreibung der Versuche

Zur Synthese des Salicylidenvanillal-Acetons wurde das Vanillal-Aceton nach der Angabe von Francesconi in der Weise hergestellt, daß 25 g Vanillin in 100 ccm Aceton gelöst

und die Lösung nach Zusatz von 70 ccm 10 prozent. Natronlauge 48 Stunden stehen gelassen wurde, worauf sich aus der roten Flüssigkeit nach Verdampfen des Acetons das Natriumsalz des Vanillal-Acetons in schönen gelben Nadeln abschied. Diese in Wasser gelöst, mit verdünnter Essigsäure gefällt, filtriert, in Benzol umkrystallisiert, gaben die schönen, breiten, gelblichweißen Nadeln des Vanillal-Acetons vom Schmp. 129°. Der dazu nötige Salicylaldehyd wurde frisch hergestellt.

Salicylidenvanillal-Aceton,

$C_6H_4(OH).CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_3(OH)(OCH_3)$

3 g fein pulverisiertes Vanillal-Aceton wurde in einem Kölbchen mit 10 ccm 96 prozent. Alkohol, 25 ccm 10 prozent. Natronlauge, also der doppelten der theoretisch notwendigen Menge, gelöst und dieser roten Lösung tropfenweise 2 g frisch destillierten Salicylaldehyds zugefügt. Beim Abkühlen unter fließendem Wasser von 8—10° trübt sich unter Zunahme der Farbintensität die Flüssigkeit, und es schieden sich grünschimmernde Nadeln ab, die nach 5—6 Tagen abfiltriert wurden. Auf diese wird später zurückgekommen werden. Das Filtrat wird auf das 4—6 fache Volumen mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert, worauf bei kräftigem Umschütteln ein bräunlicher Klumpen oder nach einiger Zeit ein erstarrendes Öl sich abscheidet, das mit Wasser wiederholt gewaschen wurde. Der Klumpen wurde mit möglichst wenig 70 prozent. Alkohol gelöst, worauf sich beim Einengen im Vakuum reichliche, schöne, stark lichtbrechende, grünlichgelbe Rhomben abschieden. Ausbeute 50—60 %. Mehrmals umkrystallisiert, schmilzt der Körper ohne Veränderung der Krystallform sich dunkelfärbend bei 155° unter Zersetzung zu einem schwarzen Tropfen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äthylester, Pyridin, Methyl-, Amylalkohol und Alkalien, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform, sehr schwer in Xylol und Wasser.

0,0955 g, 0,1446 g gaben 0,2547 g, 0,3861 g CO_2 und 0,0483 g, 0,0682 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$:		Gefunden:	
C	72,98	72,76	72,84 %
H	5,4	5,66	5,36 „

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykmann:

0,1027 g, 0,1222 g Substanz in 10,18 g, 9,926 g Phenol; Depression: 0,26°, 0,33°.

Berechnet: 296. Gefunden: 294, 283.

Diacetylderivat des Salicylidenvanillal-Acetons,

$C_6H_4.O.CH_3CO.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_3.O.CH_3CO.OCH_3$

1 g der bei 100° getrockneten pulverisierten Substanz wurde nach Zusatz von 0,5 g geschmolzenem Natriumacetat in 10 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 20 Minuten erwärmt; hierauf gießt man die hellgefärbte, klare Lösung in kaltes Wasser, wo sie ölig erstarrt. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert, zeigen sich lange, farblose, glitzernde, flaumige Nadeln vom Schmp. 149°; löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Pyridin, Äther, Chloroform, Xylol. Die Verseifung mit alkoholischem Kali vollzieht sich unter Rückbildung der charakteristischen Lösung des Alkalisalzes.

Acetylbestimmung nach Wenzl:

0,3521 g, 0,3549 g verbrauchten 18,75 ccm, 18,84 ccm n/10-NaOH, entsprechend 0,1125 g, 0,1130 g CH_3COOH.

2 Acetylgruppen: Ber.: 22,63 %. Gef.: 22,91, 22,79 %.

0,1205 g, 0,1133 g gaben 0,3072 g, 0,2891 g CO_2 und 0,0553 g, 0,0527 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_6$:		Gefunden:	
C	69,47	69,59	69,61 %
H	5,26	5,13	5,2 „

Dibenzoylderivat des Salicylidenvanillal-Acetons,

$C_6H_4.O.C_6H_5CO.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_3.O.C_6H_5CO.OCH_3$

0,8 g der Substanz wurden in einer kleinen Stöpselflasche mit 2,5 ccm 10prozent. Natronlauge und tropfenweise unter Kühlung und Schütteln mit Benzoylchlorid bis zur Entfärbung versetzt. Der sich bildende, ungefähr 1 g schwere Klumpen wurde mit Wasser gründlich gewaschen, zuerst aus Aceton und dann aus Benzol umkrystallisiert. Die farblosen Nadeln hatten einen Schmp. von 175—176° und waren in Alkohol, Äthylester, Pyridin, Xylol und Chloroform löslich.

0,1066 g, 0,1088 g gaben 0,2978 g, 0,3030 g CO_2 und 0,0476 g, 0,0472 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{24}O_6$:		Gefunden:	
C	76,19	76,22	75,98 %
H	4,76	4,99	4,85 „

Dioxydibenzalaceton,
$C_6H_4.OH.HC:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.OH$

Die bei der Synthese des Salicylvanillal-Acetons zuerst abgeschiedenen Krystalle wurden in Wasser gelöst und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Der ausfallende flockige, gelbe Niederschlag abfiltriert, in 70prozent. Alkohol gelöst, ließ beim fraktionierten Krystallisieren neben Salicylidenvanillal-Aceton einen Körper gewinnen, der eine durchaus andere Krystallform, Farbennuance und Schmelzpunkt als dieser zeigte, während er in Löslichkeit, Farbreaktion in Alkali mit ihm fast übereinstimmte. Die grünlich glitzernden, stark lichtbrechenden Krystalle sind wetzsteinartig, mit scharfkantiger Breit- und elliptischer Längsseite, schmelzen bei 152° unter beginnender Zersetzung zu einem grünen Tropfen, der nur schwache Gelbfärbung mit Alkali zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit Salicylidenvanillal-Aceton erfolgte unter Zersetzung zwischen 135 bis 139°. Der Körper konnte nach seinen Eigenschaften und der Analyse als Dioxydibenzalaceton angesprochen werden.

5,343, 4,465 mg gaben 15,00, 12,585 mg CO_2 und 2,78, 2,38 mg H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$:		Gefunden:	
C	76,7	76,59	76,86 %
H	5,2	5,82	5,96 „

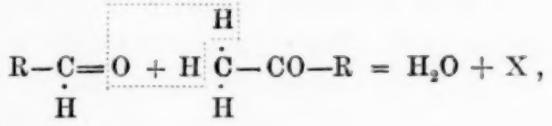
Wegen der geringen Ausbeute konnte keine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen werden.

In der letzten Fraktion fand sich noch eine dritte Krystallform, gelbe Nadeln in Büscheln, die ebenfalls in Alkalilösung eine rote Farbreaktion zeigten. Die gelbe Farbe der Krystalle geht bei 100° durch Verlust von Krystallwasser in Grün über; oberhalb von 150° tritt Zersetzung ein. Infolge dieser Übereinstimmung in Eigenschaften und Aussehen muß dieses für das normale o-Dioxydibenzalaceton angesehen werden.

Die Tatsache, daß die Kondensationsprodukte, und zwar die Mono- leicht, die Dikondensationsprodukte schwerer durch Alkali in der Wärme spaltbar sind, läßt erwarten, daß auch in der Kälte eine geringe Zersetzung eintritt. In der Kälte verschiebt sich bei diesem reversiblen Prozeß das Massenverhältnis zugunsten der Kondensation. Das Vanillalaceton gibt Vanillin und freies Aceton, dieses mit Salicylaldehyd, mit

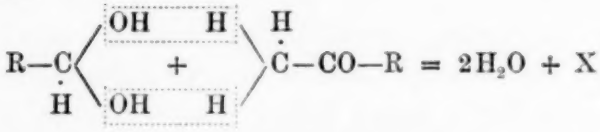
dem es leichter reagiert als mit Vanillin, das beständigere Dioxybenzalaceton.

Hier erscheint es auch angebracht, etwas näher auf den Mechanismus dieser Kondensation einzugehen. Nach Wieland findet bei der Oxydation der Aldehyde ihre Umwandlung in die Säure nicht direkt, sondern erst nach erfolgter Hydratisierung statt; vermutlich weil die Aldehyde in wäßriger Lösung nicht frei, sondern mit Wasser verbunden enthalten sind, denn sonst müßte die Wasseranlagerung erst durch das Oxydationsmittel hervorgerufen werden, was wohl ausgeschlossen sein dürfte. Analog dieser Auffassung kann hier als die Funktion des (Keton) Wasserstoffs die Befreiung von zwei an ein Kohlenstoffatom gebundenen Hydroxylgruppen angesehen werden, deren Beständigkeit äußerst gering ist. Da der gleichen Wirkung: Bildung des gleichen Kondensationsproduktes in Lauge und der ihr diametralen Säure, auch die gleiche Ursache entsprechen muß, läßt sich diese in der Unbeständigkeit der Säureanlagerungsprodukte oder der Hydrate finden. Die Reaktion wird sich in wäßrig-alkalischer Lösung nicht nach der Formel:



$$R-\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}=O + H\overset{\overset{H}{\cdot}}{\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}}-CO-R = H_2O + X,$$

sondern nach



$$R-\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}\left\langle\begin{matrix}OH & H\\ & +\\ OH & H\end{matrix}\right\rangle\overset{\overset{H}{\cdot}}{C}-CO-R = 2H_2O + X$$

abspielen. Es werden also 2 oder 4 Mol. Wasser an ihr teilhaben, wiewohl nur 1 oder 2 Mol. Wasser neu entstehen. Dadurch erklärt sich auch, warum die Kondensation längere Zeit in Anspruch nimmt; denn die Anlagerung erfolgt rasch, die Abspaltung langsam. Diese Annahme gilt sowohl für die Monowie für die Dikondensationsprodukte, gleichgültig, ob die letzteren auf einmal oder in zwei Phasen gewonnen werden. Jene bilden sich in verdünnter Lauge und die Ionisation hat wenig Einfluß; diese, wenn man sie auf einmal gewinnen will, entstehen am besten in konzentrierter Lösung, so daß die doppelte Wasserabspaltung dem höheren Ionisationsbedürfnis der kon-

zentrierten Säure oder Lauge entspricht. Ist wenig Wasser vorhanden, so bildet sich das Dikondensationsprodukt, auch wenn Aldehyd und Keton in molekularem Verhältnis, oder in überwiegender Menge, wenn vom Keton ein reichlicher Überschuß vorhanden ist.

Divanillal-Aceton,

$CH_3O.HO.C_6H_3.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_3.OH.OCH_3$

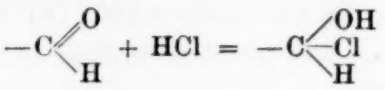
Während Zincke und Mühlhausen[1]) zur Darstellung des p-Dioxydibenzal-Acetons den p-Oxybenzaldehyd in einem Überschuß von Aceton lösen (20 g Aldehyd, 40 ccm Aceton) und Claisen und Claparéde[2]) Eisessig als Lösungs- und Schwefelsäure als Kondensationsmittel verwenden, wurde hier das Kondensationsmittel (konzentrierte Salzsäure) gleich als Lösungsmittel verwendet. Vanillin ist darin offenbar deshalb leicht löslich, weil eine Verbindung der Säure mit dem Aldehyd entsteht. Solche Verbindungen sind bekannt, denn über analoge Verbindungen des Vanillins und anderen aromatischen Aldehyden mit Orthophosphorsäure und ihre Unbeständigkeit gegenüber Wasser berichten Raikow und Schtarbanow[3]), wobei die Fähigkeit der Säure, eine derartige Verbindung zu bilden, wie die Zersetzlichkeit derselben durch Wasser, der Stärke der Säure direkt proportional zu sein scheint. Phosphorsäure verbindet sich in der Kälte schwer mit Vanillin; die Verbindung wird aber durch kaltes Wasser schwer zersetzt. Salzsäure als die stärkere Säure löst Vanillin leicht; letzteres wird aber auch leicht durch kaltes Wasser abgeschieden. Desgleichen haben auch Hoogewerff und van Dorp[4]) eine derartige wasserzersetzliche Verbindung des Vanillins mit Schwefelsäure erhalten.

Dieses Verhalten erklärt auch mit den Mechanismus der Kondensation. Die Säure erzeugt kein gewöhnliches Additionsprodukt mit dem Aldehyd, sondern eine vom Ionisationsgrade der Säure in ihrer Beständigkeit abhängige Ver-

---

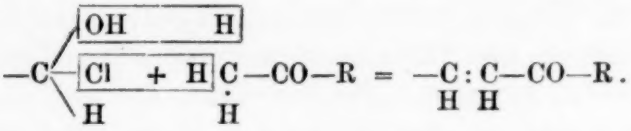
[1]) Zincke u. Mühlhausen, Ber. 36, 128 (1903).
[2]) Claisen u. Claparéde, Ber. 14, 2460 (1881).
[3]) Raikow u. Schtarbanow, Chem.-Ztg. 25, 1135 (1901).
[4]) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil 21, 349 (1902).

bindung. Für Chlorwasserstoff würde sie ähnlich den Cyanhydrinen der Aldehyde



aussehen, nur sind diese infolge der Schwäche der Blausäure beständiger. In konzentrierter, also wenig ionisierter Lösung überwiegt die Anlagerung; fügt man Wasser hinzu, macht sich das Ionisationsbestreben geltend und der Aldehyd, der Ursache seiner Löslichkeit beraubt, fällt aus.

Der Vorgang der Kondensation vollzieht sich dabei offenbar in folgender Weise. Die angelagerte Säure ist bestrebt, in ein dünneres, der Ionisation günstigeres Medium überzugehen, die Aldehyde mit heterogenen elektrischen Gruppen beladen, brauchen Wasser und entziehen dem Aceton unter Bildung von Wasser und Rückbildung von HCl reaktionsfähige Wasserstoffatome, wobei sie einen neuen Stoff entstehen lassen:



Es reagieren demnach Aldehyd und Keton nicht auf Grund einer Affinität, sondern auf dem Umweg instabiler Verbindungen; und zwar bilden sich die Dikondensationsprodukte am reichlichsten, wenn zur Ursache A (Unbeständigkeit der Anlagerungsprodukte) die Ursache B (Ionisationsbedürfnis des Kondensationsmittels) tritt.

Zur Ausführung der Synthese wurden 6 g fein pulverisiertes Vanillin in 25 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.) in einer Stöpselflasche mit 2 ccm Aceton unter Wasserkühlung versetzt. Die rote Flüssigkeit scheidet nach etwa 5 Stunden Krystalle ab, die sich innerhalb 4—5 Tagen zu einem dicken Brei vermehren. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die dunkelgrünen, fast schwarzen Krystalle filtriert und in kaltes Wasser gebracht, wobei die salzsaure Verbindung in die freie überging. Die krystallinisch gefügten grünen Klümpchen wurden filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion gewaschen und unter Zufügung von Tierkohle aus 70 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4 g, d. i. etwa 60 %. Es waren

rötlichgelbe, orangefarbene Drusen; sie verloren bei 100° ein Mol. Krystallwasser und erstarrten dann zu grünen, prismatischen Krystallen, die bei 155—156° zu einem bräunlichen Tropfen schmolzen. Aus absolutem Alkohol erhält man gleich die grünen Prismen.

Die geringe Differenz der Schmelzpunkte des Salicylidenvanillal- und des Divanillal-Acetons ist nicht verwunderlich, da z. B. Oxybenzalaceton und Oxydibenzalaceton den Schmp. 139°, Monobenzalaceton 41—42° und Monofurfurilidenaceton 39—40° haben.

0,3370 g, 0,4034 g gaben 0,0171 g, 0,0203 g Wasserverlust.
Berechnet für 1 Mol. H_2O: 5,23. Gef.: 5,07, 5,03% Wasserverlust.

Die Symmetrie im Bau des Moleküls scheint dabei einen Einfluß auf die Bindung des Krystallwassers zu haben. Während die bekannten Monokondensationsprodukte, wie Vanillalaceton sowie die von Nomura und Nozawa[1]) dargestellten Produkte, ferner die Kondensationsprodukte, die an jeder Seite des Acetons einen anderen Aldehyd tragen (so das Salicylidenvanillal-Aceton, das Oxydibenzalaceton[2]) ohne Krystallwasser krystallisieren, vermögen die Produkte, die an beiden Seiten des Acetons den gleichen Aldehyd (z. B. Salicylaldehyd[3]), hier Vanillin, enthalten, Krystallwasser, vielleicht in Form eines inneren Ringes, zu binden. Es wird dadurch auch die Farbe der Krystalle beeinflußt.

0,1380 g, 0,1022 g gaben 0,3532 g, 0,2613 g CO_2 und 0,0679 g, 0,0502 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5$:		Gefunden:	
C	69,94	69,8	69,75%
H	5,52	5,5	5,49 „

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykmann:

0,1306 g, 0,1831 g Substanz in 8,501 g, 8,539 g Phenol; Depression: 0,373°, 0,5°.

Berechnet: 326. Gefunden: 313, 326.

Das Divanillalaceton ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Äthylester, Phenol, Pyridin, ferner in Äther,

[1]) Hiroshi Nomura u. Fusatoshi Nozawa, Chem. Zentralbl. 1911, I, 1017.
[2]) Kostanecki u. Maron, a. a. O.
[3]) Ferdinand Tiemann u. Alfred Kees, Ber. 18, 1955 (1885).

Chloroform, Benzol, Amylalkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther. Es löst sich in Alkalien mit intensiv blutroter Farbe, die noch in einer Verdünnung 1:10 000 000 wahrnehmbar ist. Es scheidet sich aus dieser Lösung in langen, gelben, baumförmig verzweigten Nadeln ab. Auch in Ammoniak sowie in konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure ist es unter intensiver Färbung löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Nach den Arbeiten von Haller und Kostanecki[1]) und Kostanecki und Maron[2]) sind die Gruppen C:C.CO.C:C, deren Stellung und Verstärkung durch weitere ungesättigte Gruppen in der Seitenkette die genannten Forscher an einigen Beispielen erprobten, die chromophoren; diese sind nicht nur in der sauren oder alkalischen Lösung, sondern auch in der freien, ungelösten Substanz wirksam. So erhält man in unserem Falle, ausgehend vom farblosen Vanillin, ein gelbliches Vanillalaceton mit dem Chromophor C:C.CO, das sich gelb in Alkalien löst, und ein orangefarbenes bzw. grünes Divanillalaceton, mit einer doppelten Bindung mehr, das sich mit besonders intensiv blutroter Farbe in Alkali löst. Als Auxochrom funktioniert die Oxygruppe. Das Benzalaceton ist farblos.

Diacetylderivat des Divanillalacetons,

$CH_3O.CH_3CO.O.C_6H_3.CH{:}HC.CO.CH{:}CH.C_6H_3.O.CH_3CO.OCH_3$

1 g des wasserfreien Divanillalacetons in 10 g Essigsäureanhydrid mit 0,5 g geschmolzenem Natriumacetat versetzt, 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, wird nach dem Hellwerden tropfenweise unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, worauf das sich ausscheidende Öl rasch erstarrt. Wiederholt mit Wasser gewaschen, mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert, fallen beim Erkalten der Lösung wetzsteinartige, glitzernde, kanariengelbe Krystalle aus, die bei 182° zu einem hellen Tropfen schmelzen. Dieses Acetylderivat ist wie das des Salicylidenvanillal-Acetons in Aceton, Äthylacetat, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht, schwerer in Äther und Alkohol, sehr schwer in Xylol löslich und läßt sich aus allen diesen Lösungsmitteln in schön krystallisiertem Zustande erhalten.

[1]) Haller u. Kostanecki, Ber. **30**, 2947 (1897).

[2]) Kostanecki u. Maron, a. a. O.

Der Schmelzpunkt zeigt insofern eine Merkwürdigkeit, als er bedeutend höher liegt, als der der nicht acetylierten Substanz, während er bei analogen Substanzen, von denen insbesondere die Acetylprodukte der Oxybenzal-Acetophenone eine charakteristische Regelmäßigkeit aufweisen, durchweg niedriger ist, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht:

Name	Salicylvanillal-aceton	Divanillalaceton	p-Oxybenzalaceton	o-Dioxydibenzal-aceton	2-Oxydibenzal-aceton	p-Dioxydibenzal-aceton	3,3'-Dinitro-2,2'-di-oxydibenzalaceton	4,4'-Dinitro-2,2'-di-oxydibenzalaceton	5,5'-Dinitro-2,2-di-oxydibenzalaceton	2-Oxybenzalaceto-phenon	3-Oxybenzalaceto-phenon	4-Oxybenzalaceto-phenon
Schmp. der Substanz	155	155–156	102–103	168	139	237–238	231–232	204	212–214	153–155	159–160	182–183
Schmp. des Acetylderivats	149	182	80–81	129–130	72–73	165–166	228–230	195	203	68–69	102–103	129–131
Abgerundete Differenz	–6	+25	–20	–40	–70	–70	–3	–8	–10	–80	–60	–50
Acetylgruppen	2	2	1	2	1	2	2	2	2	1	1	1

0,1160 g, 0,1241 g gaben 0,2868 g, 0,3060 g CO_2 und 0,0539 g, 0,0568 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_7$:		Gefunden:	
C	67,32	67,45	67,27 %
H	5,36	5,2	5,3 „

Acetylgruppenbestimmung nach Wenzl: 0,2846 g, 0,2750 g verbrauchten 14,0 ccm, 13,65 ccm n/10-NaOH.

2 Acetyle: Ber. 20,97 %. Gef.: 21,15, 21,34 %.

Die von Pschorr und Sumuleanu[1]) für das Vanillin angegebene Acetylierungsmethode mit Essigsäureanhydrid in wäßrig-alkalischer Lösung lieferte dasselbe Produkt, aber mit schlechterer Ausbeute.

Der bei der Acetylbestimmung im Kolben verbleibende Rückstand zeigte eine auffällige Erscheinung. Mit wenig Wasser verdünnt, färbte er dieses rot, bei weiterer Verdünnung hellrot, um plötzlich in Blau von der Intensität des ursprünglichen

[1]) Pschorr u. Sumuleanu, Ber. **32**, 3405 (1899).

Rot umzuschlagen. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

Dibenzoylderivat des Divanillalacetons

$CH_3O.C_6H_5CO.O.C_6H_3.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_3.O.C_6H_5CO.OCH_3$

Wasserfreies Divanillalaceton wurde in einer Stöpselflasche mit etwas mehr als der berechneten Menge 10 prozent. Natronlauge unter Kühlen und Schütteln mit Benzoylchlorid bis zur Entfärbung versetzt, vom abgeschiedenen Klumpen dekantiert, mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert. Aus heißem Alkohol, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff krystallisiert es in farblosen Nadeln und Büscheln vom Schmp. 192°. Es ist aber schwerer als das Acetat mit alkoholischem Kali unter Rückbildung des roten Alkalisalzes in der Wärme verseifbar.

0,1081 g, 0,1208 g gaben 0,2998 g, 0,3290 g CO_2 und 0,0468 g, 0,0653 g H_2O.

Berechnet für $C_{33}H_{26}O_7$:		Gefunden:	
C	74,14	73,89	74,3 %
H	4,86	4,95	4,92 „

Tetrabromid des Diacetats des Divanillalacetons,

$CH_3O.C_6H_3.O.CH_3CO.CHBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_3.O.CH_3CO.OCH_3$

Zur Darstellung eines Bromadditionsproduktes wurde das in Chloroform leicht lösliche Acetylderivat mit der genau molekularen Menge einer verdünnten, etwa 2 prozent. Bromlösung in Chloroform in kleinen Mengen versetzt und die jeweils eintretende Entfärbung abgewartet, während die Lösung im Dunkeln stehen gelassen wurde. Nach Zusatz der vollen Menge wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der seifenschaumartige Rückstand in Methylalkohol aufgenommen. Dieser ließ beim Abdunsten gelblichweiße Krystallbüschel zurück, die mehrmals umkrystallisiert weiße Nadeln vom Schmp. 159—161° unter Rotfärbung und Zersetzung gaben. Ausbeute gering. Das Bromid ist löslich in Aceton, Äther, Äthylacetat, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig.

Halogenbestimmung nach Carius:

0,1029 g gaben 0,1016 g AgBr.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_7Br_4$:		Gefunden:
Br	43,84	42,52 %

Da die Bromaddition Schwierigkeiten machte, so wurde untersucht, wie das halogensubstituierte Vanillin sich verhält. Tiemann und Haarmann[1]) haben das Bromvanillin zuerst dargestellt, und Pschorr[2]) hat es als 5-Brom-3-methoxy-4-oxybenzaldehyd vom Schmp. 164—166° erkannt. Dankwort[3]) hat dasselbe, ähnlich wie wir, zur Kondensation mit Phenolen verschiedener Wertigkeit und HCl als Kondensationsmittel verwendet. Das dazu nötige Bromvanillin wurde nach Tiemann durch Zutropfen von Brom zur wäßrig-alkoholischen Vanillinlösung gewonnen. Es scheiden sich scharfkantige, viereckige Blättchen ab, die man abfiltriert und mit verdünntem Alkohol wäscht. Zur weiteren Reinigung wurde es in verdünnter Lauge gelöst und durch Ansäuern wieder ausgefällt, wodurch das Umkrystallisieren erspart und dasselbe farblos erhalten wurde.

Bromvanillalaceton,

$CH_3O.C_6H_2Br.OH.CH{:}CH.CO.CH_3$

5 g Bromvanillin werden mit 15 g Aceton unter Kühlung mit 11 g einer 10prozent. Lauge versetzt; die gelbe Lösung wird dann noch, um das Ausfallen des Natriumbromvanillins zu verhindern, mit 30 ccm destillierten Wassers verdünnt, 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Aus der inzwischen dunkelrot gewordenen Flüssigkeit scheidet sich das Natriumsalz des Kondensationsproduktes in drusenartigen Nadelbüscheln ab. Die Krystalle werden in Wasser gelöst und aus der Lösung das freie Bromvanillalaceton mit verdünnter Essigsäure ausgefällt. Ausbeute 3,5 g. Die Krystalle werden dann aus 70prozent. Alkohol umkrystallisiert. Es resultieren sechseckige, leicht gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 147—148°; löslich in Aceton, Äthylacetat, Chloroform, Benzol, Xylol, wenig in Äther. In Kalilauge löst sich die Substanz mit gelber Farbe. Die starke Rotfärbung bei der Kondensation dürfte außer von der Konzentration der Lösung auch von der Bildung geringer Mengen des Dikondensationsproduktes herrühren. In Schwefelsäure löslich, fällt es beim Verdünnen mit Wasser aus.

---

[1]) Ferd. Tiemann u. Wilhelm Haarmann, Ber. **7**, 615 (1874).
[2]) Pschorr, Ann. Chem. **391**, 22—39 (1916).
[3]) Dankwort, Ber. **42**, 4163 (1909).

0,1231 g, 0,1352 g gaben 0,2202 g, 0,2421 g CO_2 und 0,0461 g, 0,0499 g H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0,1510 g, 0,1329 g gaben 0,1052 g, 0,0903 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3Br$:		Gefunden:	
C	48,71	48,91	48,85 %
H	4,05	4,19	4,13 „
Br	29,52	29,47	28,89 „

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykmann:

0,1468 g, 0,2017 g Substanz in 10,36 g, 10,36 g Phenol; Depression: 0,394°, 0,535°.

Ber.: 271. Gef: 276,6, 273,3.

Acetylderivat des Bromvanillalacetons,

$CH_3O.C_6H_2Br.O.CH_3CO.CH:CH.CO.CH_3$

2 g Bromvanillalaceton mit 1 g geschmolzenem Natriumacetat in 10 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, geben nach einiger Zeit eine farblose Lösung. Beim Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich ein rasch erstarrendes Öl aus, das mit Wasser gründlich gewaschen, in Alkohol zu weißen, rhombischen Plättchen vom Schmp. 135—136° krystallisiert. Die Krystalle sind leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, heißem Xylol und Eisessig, sehr wenig in Äther; mit alkoholischem Kali leicht verseifbar.

0,1299 g, 0,1347 g gaben 0,2385 g, 0,2465 g CO_2 und 0,0483 g, 0,0489 g H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0,1583 g, 0,1847 g gaben 0,0933 g, 0,1094 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4Br$:		Gefunden:	
C	49,84	50,07	49,93 %
H	4,15	4,16	4,03 „
Br	25,25	25,14	25,17 „

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykmann:

0,1414 g, 0,2005 g Subst. in 9,415 g Phenol; Depression: 0,37°, 0,533°.

Ber.: 313. Gef.: 308,5, 304.

Acetylgruppenbestimmung nach Wenzl:

0,2053 g verbrauchten 0,0248 g NaOH.

1 Acetyl: Ber.: 13,7 %. Gef.: 12,95 %.

Die Wirkung des Eintritts einer zweiten Doppelbindung zu der chromophoren Gruppe C:C.CO macht sich auch bei

den Acetylderivaten noch geltend. Das des Salicylidenvanillal- ist schwächer, das des Divanillal-Acetons stärker gelb; das des Monokondensationsproduktes, hier des Bromvanillalacetons, ist weiß. Die Chromophore erzeugen meist farbige und färbende Substanzen, doch dürften sie in der letzteren Eigenschaft nicht die nötige Vollkommenheit erreichen, trotzdem Fabinyi[1]) das Dioxydibenzalaceton als Seidenfarbstoff empfiehlt, da die färbenden Alkalisalze von der Kohlensäure der Luft zersetzt werden dürften.

Natriumsalz des Bromvanillalacetons

Das bei der Kondensation sich abscheidende Natriumsalz läßt sich aus absolutem Alkohol gut umkrystallisieren, indem es sich beim Erkalten und Abdunsten des Lösungsmittels in schönen langen, zu Sternen vereinigten gelben Nadeln absetzt. Trotz der Anwesenheit von im Kern substituierten Brom ist die Acidität der Verbindung nicht wesentlich erhöht; sie wird in wäßriger Lösung leicht durch Kohlensäure gespalten, und man erhält Bromvanillalaceton in feinen Nadeln zurück. Auf dem Platinblech schmilzt es nicht, sondern verkohlt direkt. Auf eine Analyse wurde bei der genauen Kenntnis der Konstitution verzichtet.

Mit dem Geschmack der Phenolketone haben sich Nomura und Nozawa[2]) beschäftigt; sie sprechen ihnen einen bitteren Geschmack zu. Das Bromvanillalaceton zeigte keine Geschmackswirkung.

---

[1]) Fabinyi, Chem. Zentralbl. 1900, II, 301.
[2]) H. Nomura u. F. Nozawa, a. a. O.

Berichtigungen

Band 116

S. 153 Z. 13 v. o. statt $C_{12}H_{12}O_4N_4$: $C_{12}H_{12}O_4N_2$.
S. 156 Z. 7 v. u. „ N-Amino-α-pyrrolidon-α-carbonsäure-. . .: . . . α′-carbonsäure-. . .
S. 171 Z. 12 v. u. „ $C_{21}H_{18}O_4H_2S_2$: $C_{21}H_{18}O_4N_2S_2$.
S. 172 Z. 1 v. o. „ $C_{21}H_{16}N_2S_2$: $C_{21}H_{16}O_6N_2S_2$.
Z. 18 v. o. „ $C_{21}H_{17}O_4N_2S_2$: $C_{21}H_{18}O_4N_2S_2$.
S. 174 Z. 5 v. u. „ $C_{27}H_{22}O_6N_2S_2$: $C_{28}H_{22}O_6N_2S_2$.

Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 115 und 116

Autorenregister

Abakumovsky, L. s. S. Nametkin u. —.

Anschütz, Ludwig u. Walter Broeker, Über Brenzcatechylphosphoroxychlorid und o-Phenylen-phosphat **115**, 379.

Anschütz, Richard, Ein einfacher Apparat zur Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte **116**, 291.

Auwers, K. v. u. K. Bär, Über Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe. X: Über Alkyl-, Allyl- und Chlorpyrazole **116**, 65.

Auwers, K. v., H. Baum u. H. Lorenz, Weiteres über die Bildung von Cumarananonen u. Chromanonen aus Phenolen **115**, 81.

Bär, K. s. K. v. Auwers u. —.

Balarew, D., Bemerkungen zu der Arbeit von H. B. Baker: Zustandsveränderungen von Substanzen beim Trocknen **116**, 57.

Bamberger, H. s. G. Jantsch.

Baum, H. s. K. v. Auwers, — u. H. Lorenz.

Beck, Julius van der, s. A. Darapsky **116**, 137.

Becker, A. s. M. Busch u. —.

Berg, R., Die metallkomplexbildende Eigenschaft des o-Oxychinolins und ihre analytische Verwendung **115**, 178.

Bertho, Alfred, Zur Kenntnis des Triazensystems; Über die Einwirkung von Grignard-Reagenz auf Carbonazidokörper **116**, 101.

Bräke, H. s. H. Meerwein **116**, 229, 247.

Brand, K. u. Otto Horn, Über die katalytische Reduktion von as. Diaryltrichloräthanen. 9. Mitt.: Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen **115**, 351.

Brand, K. u. K. W. Kranz, Beitrag zur Refraktometrie einiger Methoxy- und Methylmercaptoverbindungen. XI. Mitt.: Über Thiophenole **115**, 143.

Brand, K. u. G. Wendel, Über 1, 1, 4, 4-p, p′, p″, p‴-Tetratolyl-2, 2, 3, 3-tetrachlorbutan und seine Abkömmlinge. 8. Mitt.: Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen **115**, 335.

Bredig, G. u. K. Siebenmann, Zur Säuregradbestimmung im Weine mit Diazoessigester **116**, 118.

Bredt, J. u. P. Pinten, Über die Chromsäureoxydation des Bornylchlorids zu p-Oxo-bornylchlorid **115**, 45.
Bredt-Savelsberg, Marie u. Carl Rumscheidt, Über Campher-enol-äthyläther, 2. Mitt. über die Enolisierung des Camphers **115**, 235.
Broeker, W. s. L. Anschütz u. —
Busch, M., Über den Zerfall des Phenylhydrazins in Gegenwart seiner Salze **116**, 39.
Busch, M. u. Anna Becker, Über die Einwirkung von Bromcyclohexan auf Arylhydrazine. II **116**, 34.
Busch, M. u. Fritz Gebelein, Über Cyclohexylaniline **115**, 107.
Busch, M. u. Georg Haase, Über die Einwirkung von Bromcyclohexan auf Arylhydrazine **115**, 186.
Busch, M. u. Karl Linsenmeier, Über Cyclohexylhydrazin **115**, 216.

Chemnitius, F., Zur Darstellung des Physostigmins **116**, 59; Über die Technik der Atropindarstellung 276; Über die Darstellung des Cocains 285.

Darapsky, August, Über N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon u. über N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure **116**, 129.
Ditz, Hugo u. Rudolf May, Über die Autoxydation des Lignins **115**, 201.

Eicker, Cl. s. J. Tröger u —.

Finger, H. u. W. Schott, Synthetische, dem Curcumin ähnliche Verbindungen **115**, 281.
Forkel, H. s. C. Weygand **116**, 293.

Gebelein, F. s. M. Busch u. —
Glaser, Erhard u. Erwin Tramer, Über neue Kondensationsprodukte des Vanillins und des Salicylaldehyds mit Aceton und über den Mechanismus dieser Kondensationen **116**, 331.

Haase, G. s. M. Busch u. —.
Hantzsch, A. u. W. Kröber, Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatinsalze **115**, 126.
Heller, Gustav, Chinazolone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden. II. (Nach Versuchen von Alfred Siller) **116**, 1.
Heller, Gustav u. Alfred Siller, Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminobenzhydrazid **116**, 9.
Henke, R. s. G. Weissenberger u. —.
Hess, R. s. K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz **115**, 98.
Horn, O. s. K. Brand u. —.
Hozer, Leszek u. Stephan von Niementowski (†), Über die Synthese und Derivate der Acridinsäure **116**, 43.

Iljin, Leo F., Über die Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure, II. Mitt. **115**, 1.

Jantsch, G., Über Additions- u. Substitutionsreaktionen beim Zirkonchlorid **115**, 7.
John, Hanns, Chinolinderivate. III. Zur Kenntnis der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure **115**, 279.

Kahl, Fritz s. H. John **115**, 279.
Killing, G. s. H. Meerwein **116**, 269.
Klages, August, Über synthetische Bitterstoffe aus der Gruppe der Saccharin-aryl-sulfonylimide **116**, 163.
Klingstedt, F. W. u. E. Sundström, Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung des Thymols **116**, 307.
Komant, W. s. H. Meerwein **116**, 229, 247.
Kossenko, K. s. K. Krassusky u. —.
Kranz, K. W. s. K. Brand u. —.
Krassusky, K., Über die Rolle des Wassers bei der Reaktion zwischen α-Oxyden und Ammoniak oder Aminen **115**, 315.
Krassusky, K. u. K. Kossenko, Wechselwirkung zwischen Tri-

methyl-äthylen und Isobutylenoxyd mit Piperidin **115**, 325.
Krassusky, K. u. T. Kussner, Wechselwirkung zwischen Isosafroloxyd u. Piperidin **115**, 331.
Krassusky, K. u. A. Stepanoff, Synthese von Diäthylaminotrimethylcarbinol **115**, 321.
Krause, H. s. H. Lindemann u. —.
Kröber, W. s. A. Hantzsch u. —.
Kunze, W. s. G. Jantsch.
Kussner, T. s. K. Krassusky u. —.

Lennartz, H. s. G. Jantsch.
Lindemann, Hans und Hans Krause, Über Amino-7-derivate des Benzotriazols und Benzimidazols **115**, 256.
Linsenmeier, K. s. M. Busch u. —.
Loeser, A. s. J. Loevenich u. —.
Loevenich, Joseph u. Arnold Loeser, Kondensationen von 2-Nitrofluoren mit aromatischen Aldehyden **116**, 325.
Lorenz, H. s. K. v. Auwers, H. Baum u. —.

Madelung, W. u. Friedr. Völker, Über basische Farbsalze der Diphenylmethanreihe, deren zentrales Kohlenstoffatom mit Wasserstoff oder aliphatischen Resten verbunden ist. Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- u. Triphenylmethanreihe. III **115**, 24.
Mauss s. K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz **115**, 106.
Mauthner, F., Die Synthese eines neuen Gallacetophenons **115**, 137; Die Synthese eines neuen Resacetophenons **115**, 274; Die Synthese eines neuen Resorcylaldehyds **116**, 314; Über eine neue Synthese des Acetopiperons **116**, 321.
May, R. s. H. Ditz u. —.
Meerwein, Hans, Über die Erscheinung der Ring-Ketten-Tautomerie bei δ-Aldehydsäuren und δ-Ketonaldehyden **116**, 229.
Merkle, M. s. R. Stollé **116**, 192.
Montfort, Fr. s. H. Meerwein **116**, 247, 265.
Morschell, H. s. H. Meerwein **116**, 229, 247.
Müller, Ernst, Über Thioacetaldehyd. (Nach Versuchen von G. Schiller) **116**, 175.

Nametkin, S. u. Lydia Abakumovsky, Über die „Sauerstoffzahlenmethode" und ihre Verwendung für die Untersuchung der Naphthaprodukte **115**, 56.
Nieland, N. s. R. Stollé **116**, 192.
von Niementowski, St. s. L. Hozer u. —.

Philipp, Ernst s. A. Darapsky **116**, 147.
Pinten, P. s. J. Bredt u. —.

Roleff, H. s. G. Jantsch.
Rumscheidt, C. s. Bredt-Savelsberg, M.

Schiller, G. s. E. Müller **116**, 175.
Schott, W. s. H. Finger u. —.
Siebenmann, K. s. G. Bredig u. —.
Siller, Alfred s. G. Heller; s. G. Heller u. —.
Stengel, W. s. M. Busch u. K. Linsenmeier **115**, 218.
Stepanoff, A. s. K. Krassusky u. —.
Stobbe, Hans u. Fritz Wildensee, Die Tautomerie des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters **115**, 163.
Stollé, R., Über die Curtiussche Umlagerung bei Carbaminsäureaziden: Bildung von Indazolonen u. dimolekularen Carbonylhydrazinen **116**, 192.
Sturm, Ernst s. A. Klages **116**, 163.
Sundström, E. s. F. W. Klingstedt u. —.

Tramer, E. s. E. Glaser u. —.
Trautz, Max u. Elisabeth Triebel, Pykno-Manometrie. Eine neue Methode zur Messung von Dampfdichten, Dampfdrucken u. Flüssigkeitsdichten **116**, 205.
Triebel, E. s. M. Trautz u. —.

Tröger, J. u. Cl. Eicker, Über den Konstitutionsbeweis des 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyds und des 2,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyds, sowie über einige zur Charakterisierung dienende Derivate dieser Körper **116**, 17.

Völker, Fr. s. W. Madelung u.—.

Weissenberger, Georg, Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. Betrachtungen über das Restfeld **115**, 78.

Weissenberger, Georg u. Richard Henke, Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. Einige neue Konstanten **115**, 75.

Wendel, G. s. K. Brand u. —.

Weniger, Joachim s. A. Klages **116**, 163.

Weygand, C., Über die Salzbildung von 1,3-Diketonen. II. Mitt. Alkali- und Erdalkalisalze des Benzoylacetons **116**, 293.

Wildensee, F. s. H. Stobbe u.—.

Winkelmann, W., Über einige Derivate des 2,4,6-Trichlorpyrimidins **115**, 292.

Sachregister

o-Acetaminobenzcarbäthoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 7.

3-Acetaminobenzoylenharnstoff (G. Heller) **116**, 9.

Aceton-cyclohexylhydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 229.

Acetophenon-cyclohexyl-phenylhydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 193.

Acetopiperon, neue Synthese (F. Mauthner) **116**, 321, 323.

Acetyl-N-amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 146.

Acetyl-cyclohexylhydrazin (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 230.

Acetylcyclohexylparatoluidin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 117.

p-(Acetylferuloyl)-acetophenon (H. Finger u. W. Schott) **115**, 284.

N-Acetyl-3(5)-methyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 91.

Acridinsäure, Synthese u. Derivate (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 43, 46.

Acridinsäure-Phenylimid (L. Holzer u. St. von Niementowski) **116**, 55.

9-o(p)-Äthoxybenzal-2-nitrofluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 327/28.

6,2,4-Äthoxydichlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 310.

Äthyliden-cyclohexylhydrazonhydrochlorid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 228.

Äthyl-1-indazolon (R. Stollé) **116**, 197.

Äthyl-1-methyl-7-indazolon (R. Stollé) **116**, 202.

Äthylphenylcarbaminsäureazid (R. Stollé) **116**, 197.

α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydsäureoxim (H. Meerwein) **116**, 267.

α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-Keto-n-propylmalonsäure-methylester (H. Meerwein) **116**, 260.

α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-oxy-n-valerolacton (H. Meerwein) **116**, 266.

Äthyl-thymyl-äther (F. W. Klingstedt u. E. Sundström) **116**, 309.

Äthyl-o-tolyl-carbaminsäureazid (R. Stollé) **116**, 201.

Äthyl-o-tolyl-carbaminsäurechlorid (R. Stollé) **116**, 201.

Äthyl-1-o-tolyl-1-phenyl-4-semicarbazid (R. Stollé) **116**, 203.

Aldehyd-dicarbonsäure (H. Meerwein) **116**, 249.

Aldehydhydroxamsäure (H. Meerwein) **116**, 254.

δ-Aldehydsäuren (H. Meerwein) **116**, 229, 248.

Aldehydsäure-Essigsäure-anhydrid (H. Meerwein) **116**, 256.

Aldehydsäurephenylhydrazid, Phenylhydrazon (H. Meerwein) **116**, 255.

1-Allyl-2,3-dimethyl-pyrazoliumjodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116** 99.

1-Allyl-3(5)-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 97, 100.

1-Allyl-3(5)-methyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 96.

3-Aminobenzazimid (G. Heller u. A. Siller) **116**, 15.

o-Aminobenzazid (G. Heller u. A. Siller) **116**, 14.

o-Aminobenzcarbäthoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 6.

o-Aminobenzcarbomethoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 3.

o-Aminobenzhydrazid, Einw. von salpetr. Säure auf ~ (G. Heller u. A. Siller) **116**, 9.

Amino-7-benzotriazol-carbonsäure-5 (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 263.

3-Aminobenzoylenharnstoff (G. Heller) **116**, 4.
Aminocarvacrol (F. W. Klingstedt u. E. Sundström) **116**, 311.
3-Amino-2,4-diketotetrahydrochinazolin (G. Heller) **116**, 4.
Amino-7-dimethyl-2,5-benzimidazol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 267.
Amino-7-methyl-2-benzimidazolcarbonsäure-5 (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 261.
Amino-7-methyl-5-benzotriazol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 271.
N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 129, 137, 139/40.
N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (A. Darapsky) **116**, 129, 152.
Aminothymol (F. W. Klingstedt u. E. Sundström) **116**, 310.
6,2,4-Anilidodichlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 305.
Anilidojodpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 305.
6-Anilidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 305, 306.
Anisal-cyclohexylhydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 224, Peroxyd 224.
1-p-Anisyl-3-p,p'-dianisyl-methylen-5 methoxy-inden (K. Brand u. O. Horn) **115**, 365, 373.
Arylhydrazine, Einw. von Bromcyclohexan auf ~ (M. Busch u. G. Haase) **115**, 186); M. Busch u. A. Becker) **116**, 34.
Atropindarstellung (F. Chemnitius) **116**, 276.
Azidoameisensäuremethylester (A. Bertho) **116**, 111/12; -[äthylester 114].

Baku-Öle, „Sauerstoffzahlen" (S. Nametkin u. L. Abakumovsky) **115**, 71.
Benzal-N-amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 140.
Benzal-N-amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (A. Darapsky) **116**, 151.
Benzal-cyclohexylhydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 221; Peroxyd 222.
Benzal-cyclohexyl-β-naphthyl-hydrazon (M. Busch u. A. Becker) **116**, 38.
Benzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 192.
Benzal-cyclohexyl-phenyl-semicarbazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 233.
Benzal-cyclohexyl-phenyl-thiosemicarbazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 234.
9-Benzal-2-nitrofluoren (J. Loevenich u. A. Locser) **116**, 326.
Benzimidazol, Amino-7-derivate (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 256.
Benzine, „Sauerstoffzahlen" (S. Nametkin u. L. Abakumovsky) **115**, 65.
Benzolazoharnstoff (A. Bertho) 116, 108.
Benzotriazol, Amino-7-derivate (H. Lindemann u. H. Krause) 115, 256.
o-Benzoylaminobenzcarbäthoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 8.
Benzoylaceton, Alkali- u. Erdalkalisalze (C. Weygand) **116**, 293.
Benzoyl-cyclohexyl-p-(m,o)-toluidin (M. Busch u. F. Gebelein) 115, 118, 120, 122.
N-Benzoyl-3(5)-methyl-4-chlorpyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 92.
Benzoyl-phenyl-triazen (A. Bertho) **116**, 116.
β-Benzoylpropionsäure (A. Darapsky) **116**, 137.
Benzylidenacetophenon (H. Meerwein) **116**, 275.
3-Benzylidenaminobenzazimid (G. Heller u. A. Siller) **116**, 15.
Benzyliden-o-hydrazinobenzoesäure (G. Heller u. A. Siller) **116**, 15.
1-Benzyl-3-methyl- u. 1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 90.
Bitterstoffe, synth. (A. Klages) **116**, 163.
Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid (L. Anschütz u. W. Broeker) **115**, 379, 384.
Bromcyclohexan, Einw. auf Arylhydrazine (M. Busch u. G. Haase) **115**, 186; (M. Busch u. A. Becker) **116**, 34.

4-Brom-3(5)-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 93.
9-m-Brombenzal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 329.
Bromvanillalaceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 344.

Campher-tert.-sek.-äthylestersäure (M. Bredt-Savelsberg u. C. Rumscheidt) **115**, 251.
Campher-diäthyl-acetal (M. Bredt-Savelsberg u. C. Rumscheidt) **115**, 244.
Campher-enol-äthyläther (M. Bredt-Savelsberg u. C. Rumscheidt) **115**, 235, 248, 251, 254.
Campher, Enolisierung (M. Bredt-Savelsberg u. C. Rumscheidt) **115**, 235.
o-Carbäthoxaminobenzacetylhydrazid (G. Heller) **116**, 9.
3-Carbäthoxaminobenzazimid (G. Heller) **116**, 6.
o-Carbäthoxaminobenzcarbäthoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 6.
3-Carbäthoxaminobenzoylenharnstoff (G. Heller) **116**, 7.
Carbaminsäureazide, Curtiussche Umlagerung (R. Stollé) **116**, 192.
o-Carbomethoxaminobenzacetylhydrazid (G. Heller) **116**, 8.
3-Carbomethoxaminobenzazimid (G. Heller) **116**, 4.
o-Carbomethoxaminobenzcarbomethoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 5.
3-Carbomethoxaminobenzoylenharnstoff (G. Heller) **116**, 5.
3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzaldehyd (F. Mauthner) **116**, 318.
3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoesäure (F. Mauthner) **116**, 317.
3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoylchlorid (F. Mauthner) **116**, 317.
Carbonamid-N-amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 145.
Carbonazidokörper, Einw. von Grignardreagens auf ~ (A. Bertho) **116**, 101.
Carbonylhydrazine, dimolekulare (R. Stollé) **116**, 192.
Carvacrol (F. W. Klingstedt u. E. Sundström) **116**, 309.
Chinazolone (G. Heller) **116**, 1.
Chinolin-3-carbonsäure (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 47.
o-Chloraceto-p-nitro-phenol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 103.
α Chloräthansulfochlorid (E. Müller) **116**, 191.
9-o-Chlorbenzal-2-nitrofluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 329.
4,2,6-Chlordimethylamidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 302.
Chloressigsäure-p-nitro-phenylester (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 103.
Chloressigsäure-o-oxydiphenylester (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 105.
Chlormethylamidoäthoxypyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 300.
p-Chlorphenolmethyläther (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 89; Kond. mit α-Brom-isobuttersäurebromid 90.
3(5)-Chlorpyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 80.
4-Chlorpyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 85.
Chromanone, Bildung (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 81.
Cinnamal-cyclohexylhydrazon-hydrochlorid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 228.
9-Cinnamal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 329.
Cinnamyliden-N-amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 141.
Cocain, Darstellung (F. Chemnitius) **116**, 285.
Cumaranone, Bildung (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 81.
Cyclohexylamino-azobenzol (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 113.
Cyclohexylaminobenzol-azo-β-naphthalin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 115.
Cyclohexylaniline, Über ~ (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 107, 109.
Cyclohexyldi-(tri)-nitro-p-(m,o)-toluidin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 118, 119, 121/22/23.

Cyclohexylhydrazin (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 216, 218.
Cyclohexyl-hydrazin-dicarbonamid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 231.
Cyclohexylhydrazin-dicarbonanilid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 232.
Cyclohexylmethylanilin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 123.
Cyclohexylmethylaminoazobenzol (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 124; Sulfosäure 125.
as. Cyclohexyl-β-naphthyl-hydrazin (M. Busch u. A. Becker) **116**, 37.
Cyclohexyl-parachlorphenyl-hydrazin (M. Busch u. A. Becker) **116**, 37.
as. Cyclohexyl-phenyl-hydrazin (M. Busch u. G. Haase) **115**, 187.
1-Cyclohexyl-phenyl-4-phenyl-semicarbazid (M. Busch u. G. Haase) **115**, 190.
2-Cyclohexyl-4-phenyl-semicarbazid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 232.
1-Cyclohexyl-phenyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (M. Busch u. G. Haase) **115**, 191.
2-Cyclohexyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 233.
Cyclohexyl-semicarbazid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 231.
Cyclohexyl-toluidine (p-, m-, o-) (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 115, 117, 119, 121.
as. Cyclohexyl-o-(m, p)-tolyl-hydrazin (M. Busch u. G. Haase) **115**, 194, 197, 199.

Dampfdichte, -druck, Messung (M. Trautz u. E. Triebel) **116**, 205.
Destillate u. Emba-Öle, „Sauerstoffzahlen" (S. Nametkin u. L. Abakumovsky) **115**, 69.
Diacetyl-cyclohexyl-o-tolyl-hydrazin (M. Busch u. G. Haase) **115**, 195.
Diacetyl-3,5-dioxyphenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 277.
p,p′-Diacetyldiphenyl (H. Finger u. W. Schott) **115**, 289.
p-Di-(acetylferuloyl)-benzol (H. Finger u. W. Schott) **115**, 286.
p,p′-Diäthoxybenzophenon (K. Brand u. O. Horn) **115**, 372.
2,4,6-Diäthoxychlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 311, 313.
2,4,6-Diäthoxymethylamidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 314.
Diäthoxypyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 312.
1-Diäthylamino-2-methyl-propanol-2 (K. Krassusky u. A. Stepanoff) **115**, 323.
Diäthylamino-trimethylcarbinol, Synth. (A. Krassusky u. A. Stepanoff) **115**, 321, 323.
Diamino-3,4-nitro-5-benzoesäure (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 259.
Diamino-3,4-nitro-5-toluol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 264.
Dianilidochlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 306.
1,1-p,p′-Dianisyl-2,2,2-trichloräthan (K. Brand u. O. Horn) **115**, 363.
Diazoessigester zur Säuregradbest. im Weine (G. Bredig u. K. Siebenmann) **116**, 118.
Dibenzoyl-cyclohexylhydrazin (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 230.
Dibenzoyl-cyclohexyl-o-tolyl-hydrazin (M. Busch u. G. Haase) **115**, 195.
Dibenzylessigsäure-p-kresylester (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 105.
p-Di-(5-bromferuloyl)-benzol (H. Finger u. W. Schott) **115**, 286.
Dicarboxymethylanilin (A. Bertho) **116**, 112.
α,α′-Dichlordiäthylsulfid (E. Müller) **116**, 186.
Dicyclohexyl-diphenyl-tetrazen (M. Busch u. G. Haase) **115**, 191.
Dicyclohexyl-p-tolyl-tetrazen (M. Busch u. G. Haase) **115**, 200.
p-Diferuloylbenzol (H. Finger u. W. Schott) **115**, 285.
p,p′-Diferuloyldiphenyl (H. Finger u. W. Schott) **115**, 290.
Dilacton d. methylierten Aldehyddicarbonsäure (H. Meerwein) **116**, 260.
9-3,4-Dimethoxybenzal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 328.

3,5-Dimethoxyphenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 277.
β,β-Dimethyl-[2-acetoxy-3-methylbenzoyl]-aceton (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 95.
Dimethylamidochlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 301.
4,2,6-Dimethylamidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 303.
Dimethylaminobenzal-cyclohexylhydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 226.
p-Dimethylaminobenzal-cyclohexylphenyl-hydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 193.
p-Dimethylaminobenzaldehydcyclohexyl-o-tolylhydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 197.
p-(p-Dimethylamino-cinnamoyl)-acetophenon (H. Finger u. W. Schott) **115**, 291.
(Dimethyl-2,5-benzimidazol)-7-azo-(amino-2'-naphthalin)-1' (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 272.
(Dimethyl-2,5-benzimidazol)-7-azo-(oxy-2'-naphthalin)-1' (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 273.
1,3- u. 1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 93.
2,2-Dimethyl-5-chlor-cumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 92.
1,3- u. 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 86.
3,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 85.
3(5),4-Dimethyl-5(3)-chlorpyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 81.
3,8-Dimethyl-chromanon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 97.
5,7-Dimethyl-cumaranon, Semicarbazon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 102.
α,α-Dimethyl-β,δ-dipenyl-γ-brom-δ-keto-n-valeraldehyd (H. Meerwein) **116**, 269.
α,α-Dimethyl-β,δ-diphenyl-δ-oxy-n-valeraldehyd (H. Meerwein) **116**, 270.
p-Di-(methylenätherdioxycinnamoyl)-benzol (H. Finger u. W. Schott) **115**, 287.
1,3- u. 1,5-Dimethyl-4-nitro-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 94.
α,α-Dimethyl-β-phenyl-α'-äthylglutarsäure (H. Meerwein) **116**, 267.
α,α-Dimethyl-β-phenyl-glutarsäure (H. Meerwein) **116**, 252.
1,5-Dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 100.
Dinitro-3,5-amino 4-toluol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 264.
4,4'-Dinitro-5,5'-[7,7']-Dimethoxyindigo (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 30.
6,6'-Dinitro-5,5'-dimethoxyindigo (J. Tröger u. Cl. Eicker) **166**, 22.
4,6-[2,6]-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 17.
4,6-[2,6]-Dinitro-3-methoxybenzoesäure (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 26.
2,4-Dinitromethoxybenzol (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 25, 26.
2,6-Dinitro-3-methoxyphenylzimtsäure (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 33.
β-4,6-Dinitro 3-methoxy-α-phenylzimtsäure (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 28.
2,4-Dinitrophenol (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 24.
Dioxydibenzalaceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 336.
3,5-Dioxyphenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 275.
1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2,2-trichloräthan (K. Brand u. O. Horn) **115**, 365.
Diphenylessigsäure-p-kresylester (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 105.
1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan (K. Brand u. O. Horn) **115**, 359.
p-Di-(5-sulfoferuloyl)-benzol (H. Finger u. W. Schott) **115**, 289.
p,p'-Di-(5-sulfoferuloyl)-diphenyl (H. Finger u. W. Schott) **115**, 290.
1,1-p,p'-Ditolyl-2,2,2-tribromäthan (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 347.
Divanillal-Aceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 338; Diacetylderivat 341; Dibenzoylderivat 343; Tetrabromid d. Diacetals d. ~ 343.

Emba-Öle, „Sauerstoffzahlen“ (S. Nametkin u. L. Abakumovsky) **115**, 69.
Epiborneol (J. Bredt u. P. Pinten) **115**, 52.
Epicampher (J. Bredt u. P. Pinten) **115**, 54.

Farbsalze, durch Einw. von Oxydationsmitteln auf saure Lsgg. d. as. Diphenyläthylenbasen entstanden (W. Madelung u. Fr. Völkel) **115**, 33; Über Beziehungen d. aus aminosubstituierten as. Diphenyläthylenbasen u. ihren Oxydationsprodukten entstehenden ~ zu anderen ~ d. Diphenylmethanreihe u. zur Halochromie d. as. Diphenyläthylens 35; ~ aus p_2-Tetramethyldiaminodiphenyl-alkyl-carbinolen u. entsprech. Äthylenen 41; ~ aus as. p_2-Tetramethylamino-diphenyläthylen 41; ~ durch Oxydation saurer Lsgg. v. Äthylenbasen 42.
p-Feruloyl-acetophenon (H. Finger u. W. Schott) **115**, 284.
Flüssigkeitsdichte, Messung (M. Trautz u. E. Triebel) **116**, 205.
9-Furfural-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 330.

Gallacetophenon, Synthese (F. Mauthner) **115**, 137.
Gallussäuremethyläther (Leo F. Iljin) **115**, 4.

Indazolone (R. Stollé) **116**, 192.
Isatinsalze, Einw. von Benzoylchlorid auf ~ (A. Hantzsch u. W. Kröber) **115**, 126.
Isobutenylmethyläther (H. Meerwein) **116**, 274.
Isobuttersäure-o-kresylester (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 93.
Isobuttersäure-as. m-xylenylester (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 100.
o-Isobutyro-p-chlorphenol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 91.
o-(p)-Isobutyro-o-(p)-kresol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 94, 98.
o-Isobutyro-o-kresylacetat (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 95.
o-Isobutyro-as. m-xylenol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 101.
Isosafroloxyd und Piperidin (K. Krassuski u. T. Kussner) **115**, 331.

9-m-Jodbenzal-2-nitrofluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 329.

Kerosine, „Sauerstoffzahlen“ (S. Nametkin u. L. Abakumovsky) **115**, 66.
α-Ketoglutarsäure (A. Darapsky) **116**, 148.
δ-Ketonaldehyde (H. Meerwein) **116**, 229, 240.

Lignin, Autoxydation (H. Ditz u. R. May) **115**, 201.

Methoxybenzal-N-amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 142.
9-o(p)-Methoxybenzal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 327.
2-Methoxy-3,3-dimethyl-4,6-diphenyl-3,4-dihydro-1,2-pyran (H. Meerwein) **116**, 271.
m-Methoxyhydrozimtsäure (K. Brand u. O. Horn) **115**, 374.
5-Methoxy-indanon-1 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 375.
m-Methoxyzimtsäure (K. Brand u. O. Horn) **115**, 373.
2,4,6-Methylamidochloräthoxypyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 296; 6,2,4-Verb. 311.
Methylamidodiäthoxypyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 300.
Methylamidojodpyrimidin und sein Jodhydrat (W. Winkelmann) **115**, 297.
2,4,6-Methylamidooxyjodpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 295.
6-Methylamidopyrimidon (W. Winkelmann) **115**, 296, 298.
2,4,6-[6,2,4]-Methylamindichlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 294.

2-Methyl-3-carbäthoxamino-4-chinazolon (G. Heller) **116**, 7.
3(5)-Methyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 86.
3,4-Methylendioxybenzoylessigester (F. Mauthner) **116**, 322.
Methyl-1-indazolon (R. Stollé) **116**, 196.
Methyl-1-methyl-7-indazolon (R. Stollé) **116**, 199.
Methylphenylcarbaminsäureazid (R. Stollé) **116**, 195.
4-Methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 81.
Methyl-o-tolyl-carbaminsäureazid (R. Stollé) **116**, 199.
Methyl-o-tolyl-carbaminsäurechlorid (R. Stollé) **116**, 198.
Methyl-o-tolylhydrazin, unsym., Carbonylverb. (R. Stollé) **116**, 200.
Monocyclohexyldinitroanilin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 111.
Monothioparaldehyd (E. Müller) **116**, 184; Sulfon 187.

β-Naphtholazobenzol-p-carbonsäure (G. Heller u. A. Siller) **116**, 16.
p-m-Nitrobenzal-cyclohexylhydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 227.
m-Nitrobenzalcyclohexylphenyl-hydrazon (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 112; m-(p)-Verb. (M. Busch u. G. Haase) **115**, 192.
o-(m,p)-Nitrobenzal-cyclohexyl-o-(p)-tolylhydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 196, 197, 200.
Nitro-7-benzotriazol-carbonsäure-5 (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 262.
N-[o-Nitrobenzoyl]-3(5)-methyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 92.
5-Nitro-cumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 104.
p-Nitro-cyclohexylamino-azobenzol (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 114.
Nitro-7-dimethyl-2,5-benzimidazol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 265.
2-Nitrofluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 326; Fulvene d. ~ 326.
Nitro-7-methyl-2-benzimidazol-carbonsäure-5 (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 261.
Nitro-7-methyl-5-benzotriazol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 270.
4-Nitro-3(5)-methylpyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 93.
Nitrosocarvacrol (F. W. Klingstedt u. E. Sundström) **116**, 311.
Nitrosothymol (F. W. Klingstedt u. E. Sundström) **116**, 310, 311.

Oxalbernsteinsäurediäthylester (A. Darapsky) **116**, 147.
p-Oxo-bornylchlorid (J. Bredt u. P. Pinten) **115**, 48; Semicarbazon 52.
o-Oxybenzal-N-amino-α′-phenyl-α pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 141.
o-Oxybenzal-N-amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (A. Darapsky) **116**, 152.
o-Oxybenzal-cyclohexyl-hydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 225.
2-Oxy-3,5-dimethyl phenyl-glyoxylaldehyd, p,p′-Dinitroosazon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 103.
o-Oxybenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 193.
o-[α-Oxyisobutyro]-p-cyclophenol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 90, 93.
o-Oxyisobutyro-o-kresol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 97.
3-Oxy-5-methoxy-1-benzaldehyd (F. Mauthner) **116**, 318.
3-Oxy-5-methoxy-1-benzoesäure (F. Mauthner) **116**, 315.
3-Oxy-5-methoxy-1-zimtsäure (F. Mauthner) **116**, 319.
4′,5′-Oxymethylen-3,4,5-trimethoxy-chalkon (F. Mauthner) **116**, 324.

1-p-Phenetyl-3-p,p′-diphenetylmethylen-5-äthoxy-inden (K. Brand u. O. Horn) **115**, 369/70.
γ-Phenyl-γ-aminobuttersäure (A. Darapsky) **116**, 143.
2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **115**, 279.

Phenyl-cumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 106.
β Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutar-aldehydsäure (H. Meerwein) **116**, 250.
β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-keto-n-propyl-malonsäure-methylester (H. Meerwein) **116**, 248.
1-Phenyl-3-diphenylmethylen-inden (K. Brand u. O. Horn) **115**, 362.
o-Phenylen-phosphat (L. Anschütz u. W. Broeker) **115**, 379, 382.
Phenylhydrazin, Zerfall (M. Busch) **116**, 39.
2-Phenylmethylen-5-methoxy-indanon-1 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 376.
3-Phenylpyridazinon (A. Darapsky) **116**, 138.
α'-Phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 142.
Phenylsulfo-cyclohexyl-anilin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 111.
Phenyl-triazen-carbon-amid (A. Bertho) **116**, 108.
Phenyl-triazen-carbonsäure-methylester (A. Bertho) **116**, 111; -[äthylester 114].
β-Phenyl-α,γ,γ-trimethyl-δ-keto-n-propyl-malonsäure-methylester (H. Meerwein) **116**, 259.
Physostigmin, Darst. (F. Chemnitius) **116**, 59.
Piperidinoäthyldimethylcarbinol (K. Krassusky u. K. Kossenko) **115**, 328.
Piperidinoalkohol aus Isosafroloxyd u. Piperidin (K. Krassusky u. T. Kussner) **115**, 331.
Piperidinotrimethylcarbinol (K. Krassusky u. K. Kossenko) **115**, 330.
9-Piperonal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 328.
Piperonylsäuremethylester (F. Mauthner) **116**, 322.
Pykno-Manometrie (M. Trautz u. E. Triebel) **116**, 205.
Pyrazolreihe, Isomerieverhältnisse (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 65.
Pyridazinon-3-carbonsäure (A. Darapsky) **116**, 147.

Resacetophenon (F. Mauthner) **115**, 274.
Ring-Ketten-Tautomerie (H. Meerwein) **116**, 229.

Saccharin-(phenylsulfonylimid)-3 (A. Klages) **116**, 172.
Saccharin-o-phenylsulfonylimidcarbonsäure (A. Klages) **116**, 173.
Saccharin-(o(p)-tolylsulfonylimid)-3 (A. Klages) **116**, 169.
Salicylaldehyd, Kond. Prod. mit Aceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 331.
Salicylidenvanillal-Aceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 334.
Säuregradbestimmung im Weine (G. Bredig u. K. Siebenmann) **116**, 118.
Schmelzpunktsbestimmungsapparat (R. Anschütz) **116**, 291.
Schmieröle, „Sauerstoffzahlen" (S. Nametkin u. L. Abakumovsky) **115**, 68.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisylbutadien-1,3 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 365.
1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisylbutatrien-1,2,3 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 363, 365.
1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisyl-2,3-dichlorbuten (K. Brand u. O. Horn) **115**, 363ff.
1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraanisyl-2,2-3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. O. Horn) **115**, 363ff.
2,3,3,8-Tetramethyl-2-acetoxy-chromanon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 95.
1,2,3,4-Tetramethyl-5-chlor-pyrazoliumjodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 84.
1,2,3,5-Tetramethyl-4-chlor-pyrazoliumjodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 86.
2,2,5,7-Tetramethyl-cumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 101.
p_2-Tetramethyl-diamino-benzhydrol, Perchlorat (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 38.
p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-alkyl-carbinole u. entsprechende Äthylene (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 39.
p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-benzyl-carbinol (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 40.

p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-oxybenzyl-carbonium-perchlorat (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 44.

p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-phenylglykol (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 44.

p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-styrol (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 40.

p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-tertiärbutyl-carbinol (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 40.

p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-vinyl-carbinol (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 43.

p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-vinyl-carbonium-perchlorat (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 43.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butan (K. Brand u. O. Horn) **115**, 372.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butadien-1,3 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 377.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,3-dichlorbuten-2 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 366—369.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. O. Horn) **115**, 366/67.

1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 362.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 369; Umwandlung durch Licht 371.

1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbuten-2 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 359—362.

1,1,4,4-Tetraphenyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. O. Horn) **115**, 359—362.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolylbutadien-1,3 (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 346, 349.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-butan (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 347.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 344, 350.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-butin-2 (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 349.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dibrombuten (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 350.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dichlorbuten-2 (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 340, 341, 342.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2-3,3-tetrabrombutan (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 348, 349.

1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2-3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 339.

Thioacetaldehyd (E. Müller) **116**, 175.

Thioharnstoff aus N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon u. Phenylsenföl (A. Darapsky) **116**, 147.

Thiophenole (K. Brand u. K. W. Kranz) **115**, 143.

Thymol, qual. Nachw. u. quant. Best. (F. W. Klingstedt u. E. Sundström) **116**, 307.

1-p-Tolyl-3-p,p′-ditolylmethylen-5-methylinden (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 344, 345.

Triacetyl-3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 141.

2,4,6-Triäthoxypyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 312.

Triamino-3,4,5-toluol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 266.

2,4,6-Trianilidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 308.

Triazensystem (A. Bertho) **116**, 101.

Trichlorpyrimidin, Derivate (W. Winkelmann) **115**, 292.

Trigalloylarsensäure (Leo F. Iljin) **115**, 5.

Trigalloylarsensäuremethylester (Leo F. Iljin) **115**, 1.

3,4,5-Trimethoxy-phenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 140.

2,4,6-Trimethylamidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 303.

Trimethylaminpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 292.

1,3,4-Trimethyl-2-benzyl-5-chlorpyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 84.

1,3,5-Trimethyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 85.

1,3,4(1,4,5)-Trimethyl-5(3)-chlorpyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 82, 84.

3,6,8-Trimethyl-chromanon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 102.
2,2,7-Trimethyl-cumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 96.
1,2,3-Trimethyl-4-nitro-pyrazoliumjodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 95.
α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-glutaraldehyd-hydroxamsäureoxim (H. Meerwein) **116**, 264.
α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-glutaraldehydsäureoxim (H. Meerwein) **116**, 264.
α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-glutaraldehydsäure, Phenylhydrazon u. Phenylhydrazid (H. Meerwein) **116**, 265.
α,α,α'-Trimethyl-β-phenylglutarsäure (H. Meerwein) **116**, 261.
α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-δ-oxy-n-valerolacton (H. Meerwein) **116**, 261.
1,3,4-Trimethyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 82.
3,4,5-Trioxyphenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 138.
$\alpha(\beta)$-Trithioacetaldehyd (E. Müller) **116**, 185/86.
Trocknen, Zustandsänderungen dabei (D. Balarew) **116**, 57.

Uracil (W. Winkelmann) **115**, 311, 313.

Vanillin, Kond.-Prod. mit Aceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 331.
Vanillin-5-sulfosäure $\overset{1}{CHO}$, $\overset{3}{OCH_3}$, $\overset{4}{OH}$, $\overset{5}{SO_3H}$ (H. Finger u. W. Schott) **115**, 287.
Verbindung $C_{10}H_{13}O_3N_3$? (G. Heller) **116**, 5.

Wasser, Rolle bei der Reaktion zwischen α-Oxyden u. Ammoniak oder Aminen (K. Krassusky) **115**, 315.
Wein, Säuregradbest. (G. Bredig u. K. Siebenmann) **116**, 118.

Zimtaldehyd-cyclohexyl-phenylhydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 193.
Zirkonchlorid, Additions- u. Substitutionsreaktionen (G. Jantsch) **115**, 7.
Zirkonbenzoat (G. Jantsch) **115**, 13.
Zirkon-dimandelsäureesterchlorid (G. Jantsch) **115**, 18.
Zirkon-dimilchsäureester-chlorid (G. Jantsch) **115**, 17.
Zirkon-di- u. triacetylaceton-chlorid (G. Jantsch) **115**, 16.
Zirkon-di- u. tri-päonol-chlorid (G. Jantsch) **115**, 21, 22.
Zirkon-disalicylaldehyd-chlorid (G. Jantsch) **115**, 19.
Zirkon-di- u. tri-salicylsäureesterchlorid (G. Jantsch) **115**, 20.
Zirkontetraphenolat (G. Jantsch) **115**, 15.
Zirkontriphenolat-chlorid (G. Jantsch) **115**, 14.

Formelregister

C_2-Gruppe

$C_2H_4O_2Cl_2S$ α-Chloräthansulfochlorid (E. Müller) **116**, 191.

C_4-Gruppe

$C_4H_5N_2Cl$ 3(5)-Methyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 86.
$C_4H_6ON_2$ 4-Methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 81.
$C_4H_8Cl_2S$ α,α′-Dichlordiäthylsulfid (E. Müller) **116**, 186.

— 4 IV —

$C_4H_7O_2Cl_3S_2$?Einw. von n.2-Hypochloritlösung auf β-Trithioacetaldehyd (E. Müller) **116**, 190.
$C_4H_8O_3Cl_2S_2$?Einw. von n.2-Hypochloritlösung auf β-Trithioacetaldehyd (E. Müller) **116**, 191.

C_5-Gruppe

$C_5H_{10}O$ Isobutenylmethyläther (H. Meerwein) **116**, 275.

— 5 III —

$C_5H_5N_3Cl_2$ 2,4,6-[6,2,4]-Methylamindichlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 294.
$C_5H_6N_3J$ Methylamidojodpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 297.
$C_5H_7O_2N_3$ 1,3- und 1,5-Dimethyl-4-nitropyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 94.
$C_5H_7N_2Cl$ 3(5),4-Dimethyl-5(3)-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 82.
3,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 85.
1,3-(1,5)-Dimethyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 87.
$C_5H_8O_3N_2$ N-Amino-α-pyrrolidon-α′-carbonsäure (A. Darapsky) **116**, 152.

— 5 IV —

$C_5H_6ON_3J$ 2,4,6-Methylamidooxyjodpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 296.
$C_5H_{10}O_3Cl_4Zr$ Zirkonchlorid. Michsäureester, Additionsverb. (G. Jantsch) **115**, 17.

C_6-Gruppe

$C_6H_{10}N_4$ Dimethylamidopyridin (W. Winkelmann) **115**, 303.
$C_6H_{14}N_2$ Cyclohexylhydrazin (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 220.

— 6 III —

$C_6H_4O_5N_2$ 2,4-Dinitrophenol (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 25.

$C_6H_9N_2Cl$ 1,3,4(1,4,5)-Trimethyl-5(3)-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 82.
1,3,5-Trimethyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 85.

$C_6H_9N_4Cl$ 4,2,6-Chlordimethylamidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 302.

$C_6H_{10}ON_2$ 1,3,4-Trimethyl-pyrazolon (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 83.

$C_6H_{11}O_3N_2$ N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure-methylester (A. Darapsky) **116**, 159.

$C_6H_{12}O_2S$ Monothioparaldehyd (E. Müller) **116**, 185.

$C_6H_{12}O_4S$ Monothioparaldehyd, Sulfon (E. Müller) **116**, 187.

— 6 IV —

$C_6H_4O_3ClP$ Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid (L. Anschütz u. W. Broeker) **115**, 384.

$C_6H_6ON_2Cl_2$ 6,2,4-Äthoxydichlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 311.

$C_6H_7ON_2Cl$ N-Acetyl-3(5)-methyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 91.

$C_6H_{10}O_2N_3J$ 1,2,3-Trimethyl-4-nitro-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 95.

$C_6H_{10}N_2ClJ$ Dimethyl-chlor-pyrazol, Anlagerung von Jodmethyl (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 88.

C_7-Gruppe

$C_7H_8N_4$ Amino-7-methyl-5-benzo-triazol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 271.

$C_7H_{10}N_2$ 1-Allyl-3(5)-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 97.

$C_7H_{11}N_3$ Triamino-3,4,5-toluol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 266.

$C_7H_{13}N_5$ 2,4,6-Trimethylamidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 304.

— 7 III —

$C_7H_4O_4N_4$ Nitro-7-benzotriazol-carbonsäure-5 (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 263.

$C_7H_6ON_4$ o-Aminobenzazid (G. Heller u. A. Siller) **116**, 14.

$C_7H_6O_2N_4$ Amino-7-benzotriazol-carbonsäure-5 (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 263.
Nitro-7-methyl-5-benzotriazol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 271.

$C_7H_6O_5N_2$ Dinitromethoxybenzol (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 26.

$C_7H_7O_4N_3$ Diamino-3,4-nitro-5-benzoesäure (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 260.

$C_7H_8ON_4$ Benzol-azo-harnstoff(Phenyl-triazen-carbon-amid) (A. Bertho) **116**, 109.

$C_7H_9O_2N_3$ Diamino 3,4-nitro-5-toluol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 265.

$C_7H_{12}O_3N_2$ N-Amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure-äthylester (A. Darapsky) **116**, 157.

$C_7H_{15}ON_3$ Cyclohexyl-semicarbazid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 232.

— 7 IV —

$C_7H_{10}ON_3Cl$ 2,4,6-Methylamidochloräthoxypyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 296.
6,2,4-Chlormethylamidoäthoxypyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 300, 311.

$C_7H_{12}N_2ClJ$ 1,2,3,4-Tetramethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 84.
1,2,3,5-Tetramethyl-4-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 86.

C_8-Gruppe

$C_8H_8O_3$ 3,5-Dioxyphenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 276, 278.
3-Oxy-5-methoxy-1-benzaldehyd (F. Mauthner) **116**, 319.

$C_8H_8O_4$ 3,4,5-Trioxyphenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 139, 142.
3-Oxy-5-methoxy-1-benzoesäure (F. Mauthner) **116**, 317.

$C_8H_8O_5$ Gallussäuremethyläther (Leo F. Iljin) **115**, 4.

$C_8H_{16}N_2$ Äthyliden-cyclohexylhydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 229.

— 8 III —

$C_8H_5O_4N$ 5-Nitrocumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 104.

$C_8H_6O_7N_2$ 4,6-[2,6]-Dinitro-3-methoxybenzoesäure (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 26/27, 32.

$C_8H_7O_2N_3$ 3-Amino-2,4-diketotetrahydrochinazolin, (3-Aminobenzoylenharnstoff) (G. Heller) **116**, 4.

$C_8H_7O_6N_3$ 4,6-[2,6]-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd, Oxim (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 22, 30.
4,6-[2,6]-Dinitro-3-methoxybenzoesäure, Amid (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 28.

$C_8H_8ON_2$ Methyl-1-indazolon (R. Stollé) **116**, 196.

$C_8H_8O_6S$ Vanillin-5-sulfosäure, $\overset{1}{C}HO$, $\overset{3}{O}CH_3$, $\overset{4}{O}H$, $\overset{5}{S}O_3H$ (H. Finger u. W. Schott) **115**, 288.

$C_8H_9O_2N_3$ Phenyl-triazen-carbonsäuremethylester (A. Bertho) **116**, 113.

$C_8H_{10}O_2N_2$ 1-Allyl-3(5)-methyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 96.

$C_8H_{13}N_2J$ 1-Allyl-2,3-dimethyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 100.

$C_8H_{16}ON_2$ Acetyl-cyclohexylhydrazin (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 230.

$C_8H_{16}O_2N_4$ Cyclohexyl-hydrazin-dicarbonamid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 231.

$C_8H_{19}ON$ Diäthylamino-trimethylcarbinol (K. Krassusky u. K. Stepanoff) **115**, 322.

— 8 IV —

$C_8H_5O_6N_2Cl$ 4,6-[2,6]-Dinitro-3-methoxybenzoesäure, Chlorid (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 27.

$C_8H_6O_4NCl$ Chloressigsäure-p-nitro-phenylester, o-Chloraceto-p-nitrophenol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 103/104.

$C_8H_8O_3Cl_4Zr$ Zirkonchlorid-Salicylsäuremethylester, Additionsverb. (G. Jantsch) **115**, 20.

C_9-Gruppe

$C_9H_8O_3$ Acetopiperon (F. Mauthner) **116**, 323.

$C_9H_8O_4$ Piperonylsäuremethylester (F. Mauthner) **116**, 322.

$C_9H_{11}N_3$ Amino-7-dimethyl-2,5-benzimidazol (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 268.

— 9 III —

$C_9H_7O_4N_3$ Nitro-7-methyl-2-benzimidazol-carbonsäure-5 (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 261.

$C_9H_8O_3N_4$ Amino-7-benzotriazolcarbonsäure-5, Acetylverb. (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 264.

3-Carbomethoxaminobenzazimid (G. Heller) **116**, 4.

$C_9H_9O_2N_3$ Amino-7-methyl-2-benzimidazol-carbonsäure-5 (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 262.

$C_9H_9O_5N_3$ Diamino-3,4-nitro-5-benzoesäure, Monoacetylverb. (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 261.

$C_9H_9O_6N_5$ 4,6-[2,6]-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd-Semicarbazon (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 22, 29.

$C_9H_{10}ON_2$ Äthyl-1-indazolon (R. Stollé) **116**, 198.

Methyl-1-methyl-7-indazolon (R. Stollé) **116**, 200.

$C_9H_{10}ON_4$ Amino-7-methyl-5-benzotriazol, 7-Monoacetylverb. (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 272.

Äthylphenylcarbaminsäureazid (R. Stollé) **116**, 197.

Methyl-o-tolyl-carbaminsäureazid (R. Stollé) **116**, 199.

$C_9H_{11}O_2N_3$ Phenyl-triazen-carbonsäureäthylester (A. Bertho) **116**, 115.

$C_9H_{11}O_3N_3$ Diamino-3,4-nitro-5-toluol, Monoacetylverb. (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 265.

3,5-Dioxyphenyl-1-methylketon, Semicarbazon (F. Mauthner) **115**, 276.

o-Aminobenzcarbomethoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 4.

3-Oxy-5-methoxy-1-benzaldehyd, Semicarbazon (F. Mauthner) **116**, 319.

$C_9H_{11}O_4N_3$ 3,4,5-Trioxyphenyl-1-methylketon, Semicarbazon (F. Mauthner) **115**, 140.

$C_9H_{15}O_2N_3$ Methylamidodiäthoxypyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 301.

$C_9H_{18}O_2N_2$ Aceton-cyclohexylhydrazonperoxyd (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 229.

$C_9H_{19}ON$ Piperidinotrimethylcarbinol (K. Krassusky u. K. Kossenko) **115**, 329.

— 9 IV —

$C_9H_{10}ONCl$ Methyl-o-tolyl-carbaminsäurechlorid (R. Stollé) **116**, 198.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_9N_3$ 6-Anilidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 306.

$C_{10}H_{10}O_2$ 5-Methoxy-indanon-1 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 376.

$C_{10}H_{10}O_4$ 3-Oxy-5-methoxy-1-zimtsäure (F. Mauthner) **116**, 320.

$C_{10}H_{10}O_6$ 3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoesäure (F. Mauthner) **116**, 317.

$C_{10}H_{12}O_5$ Dimethylgallussäure, Methylester (Leo F. Iljin) **115**, 5.

— 10 III —

$C_{10}H_7O_2N$ Chinolin-3-carbonsäure (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 47.

$C_{10}H_7N_3Cl_2$ 6,2,4-Anilidodichlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 305.

$C_{10}H_8N_3J$ Anilidojodpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 306.

$C_{10}H_9O_2Cl$ 2,2-Dimethyl-5-chlor-cumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 92.

$C_{10}H_9O_3N_3$ 3-Acetaminobenzoylenharnstoff (G. Heller) **116**, 9.

$C_{10}H_9O_4N_3$ 3-Carbomethoxaminobenzoylenharnstoff (G. Heller) **116**, 5.

$C_{10}H_9O_5Cl$ 3-Carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoylchlorid (F. Mauthner) **116**, 318.
$C_{10}H_{10}O_3N_4$ 3-Carbäthoxaminobenzazimid (G. Heller) **116**, 6.
$C_{10}H_{11}ON$ α′-Phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 143.
$C_{10}H_{11}O_2Cl$ o-Isobutyro-p-chlor-phenol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 91.
m-Methoxyhydrozimtsäurechlorid (K. Brand u. O. Horn) **115**, 375.
$C_{10}H_{11}O_3N_3$ Acetopiperon, Semicarbazon (F. Mauthner) **116**, 324.
$C_{10}H_{11}O_3Cl$ o-[α-Oxy-isobutyro]-p-chlor-phenol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 90, 93.
$C_{10}H_{11}O_4N$ Dicarboxymethylanilin (A. Bertho) **116**, 113.
$C_{10}H_{12}ON_2$ N-Amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 140.
Äthyl-1-methyl-7-indazolon (R. Stollé) **116**, 203.
$C_{10}H_{13}O_2N$ γ-Phenyl-γ-aminobuttersäure (A. Darapsky) **116**, 144.
Nitrosothymol (F. O. Klingstedt u. E. Sundström) **116**, 311.
$C_{10}H_{13}O_3N_3$? (G. Heller) **116**, 6.
o-Aminobenzcarbäthoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 6.
$C_{10}H_{14}O_2N_2$ 1-Allyl-3(5)-methyl-pyrazol-5(3)-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 95, 96.
$C_{10}H_{21}ON$ Piperidinoäthyldimethylcarbinol (K. Krassusky u. K. Kossenko) **115**, 327.
$C_{10}H_{16}O_3N_2$ 2,4,6-Triäthoxypyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 312.

— 10 IV —

$C_{10}H_{14}O_4Cl_2Zr$ Zirkon-diacetylaceton-chlorid (G. Jantsch) **115**, 16.
$C_{10}H_{18}O_6Cl_2Zr$ Zirkon-dimilchsäureester-chlorid (G. Jantsch) **115**, 16.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{14}O_2$ o(p-)-Isobutyro-o(p)-kresol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 94, 99.
$C_{11}H_{12}O_2$ 2,2,7-Trimethyl-cumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 97.
3,8-Dimethyl-chromanon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 98.

— 11 III —

$C_{11}H_5O_3N$ Acridinsäure, Anhydrid (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 50.
$C_{11}H_6O_4N_2$ Acridinsäureanhydrid, Imid (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 54.
$C_{11}H_7O_4N$ Acridinsäure (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 48.
$C_{11}H_8O_3N_2$ Acridinsäureanhydrid, saures Amid (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 53.
$C_{11}H_9O_2N_3$ Acridinsäureanhydrid, Diamid (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 52.
$C_{11}H_9O_4N$ Acridinsäureanhydrid, saurer Methylester (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 53.
$C_{11}H_{11}O_3N_3$ Amino-7-methyl-2-benzimidazol-carbonsäure-5, Acetylverb. (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 262.
$C_{11}H_{11}O_3Br$ Bromvanillalaceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 345.
$C_{11}H_{11}O_4N_3$ 3-Carbäthoxaminobenzoylenharnstoff (G. Heller) **116**, 7.

$C_{11}H_{11}N_2Cl$ 1-Benzyl-3-methyl- u. 1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 91.

$C_{11}H_{12}O_2N_4$ Amino-7-methyl-5-benzotriazol, 1,7-Diacetylverb. (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 271.

$C_{11}H_{13}ON_3$ Amino-7-dimethyl-2,5-benzimidazol, Monoacetylverb. (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 269.

$C_{11}H_{13}O_2N_3$ 5,7-Dimethyl-cumaranon, Semicarbazon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 103.
Carbonamid-N-amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 146.

$C_{11}H_{13}O_3N_3$ β-Benzoylpropionsäuresemicarbazon (A. Darapsky) **116**, 145.

$C_{11}H_{13}O_4N_3$ o-Carbomethoxaminobenzacetylhydrazid (G. Heller) **116**, 8.

$C_{18}H_{13}O_4Br$ Bromvanillalaceton, Acetylderivat (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 345.

$C_{11}H_{13}O_5N_3$ o-Carbomethoxaminobenzcarbomethoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 5.

$C_{11}H_{15}O_2N$ o-Isobutyro-p-kresol, Oxim (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 100.

— 11 IV —

$C_{11}H_8O_3N_3Cl$ N-[o-Nitrobenzoyl]-3(5)-methyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 93.

$C_{11}H_9ON_2Cl$ N-Benzoyl-3(5)-methyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 92.

$C_{11}H_{14}O_3N_3Cl$ o-[α-Oxy-isobutyro]-p-chlor-phenol, Semicarbazon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 90.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{12}O_5$ Diacetyl-3,5-dioxyphenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 278.
3,4-Methylendioxybenzoylessigester (F. Mauthner) **116**, 323.

$C_{12}H_{14}O_2$ 2,2,5,7-Tetramethyl-cumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 102.

$C_{12}H_{16}O_2$ o-Isobutyro-as. m-xylenol (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 100, 101.

$C_{12}H_{17}N$ Cyclohexylanilin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 110.

$C_{12}H_{18}N_2$ as. Cyclohexyl-phenyl-hydrazin (M. Busch u. G. Haase) **115**, 189.

— 12 III —

$C_{12}H_{12}O_3N_2$ Benzal-N-amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (A. Darapsky) **116**, 151.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$ o-Oxybenzal-N-amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure (A. Darapsky) **116**, 153.

$C_{12}H_{13}O_3N_3$ 2-Methyl-3-carbäthoxamino-4-chinazolon (G. Heller) **116**, 8.

$C_{12}H_{14}O_2N_2$ Acetyl-N-amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 147.

$C_{12}H_{15}O_2N_3$ 2,2,7-Trimethyl-cumaranon, Semicarbazon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 97.
3,8-Dimethyl-chromanon, Semicarbazid (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 98.

$C_{12}H_{15}O_4N_3$ o-Acetaminobenzcarbäthoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 7.
o-Carbäthoxaminobenzacetylhydrazid (G. Heller) **116**, 9.

$C_{12}H_{15}O_4N_3$ Monocyclohexyldinitroanilin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 112.

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ o-Isobutyro-p-kresol, Semicarbazon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 100.

$C_{13}H_{17}N_2Cl$ Cyclohexyl-parachlorphenyl-hydrazin (M. Busch u. A. Becker) **116**, 37.

— 12 IV —

$C_{12}H_{14}N_2ClJ$ Dimethyl-chlor-pyrazol, Anlagerung von Benzyljodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 89.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{16}O_3$ o-Isobutyro-o-kresyl-acetat (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 95.
β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutar-aldehydsäure (H. Meerwein) **116**, 250.

$C_{13}H_{18}N_2$ Benzal-cyclohexylhydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 222.

$C_{13}H_{19}N$ Cyclohexyl-p-(m)-toluidin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 117, 119.
Cyclohexylmethylanilin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 124.

$C_{13}H_{20}N_2$ as. Cyclohexyl-o-(m,p)-tolylhydrazin (M. Busch u. G. Haase) **115**, 195/98/99.

— 13 III —

$C_{13}H_{11}ON_3$ Benzoyl-phenyl-triazen (A. Bertho) **116**, 117.

$C_{13}H_{11}O_4N$ Acridinsäureanhydrid, saurer Äthylester (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 52; Dimethylester **116**, 52.

$C_{13}H_{14}O_3N_2$ Benzal-N-amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure-methylester (A. Darapsky) **116**, 160.

$C_{13}H_{15}O_2N_3$ Amino-7-dimethyl-2,5-benzimidazol, 1,7-Diacetylverb. (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 268.

$C_{13}H_{16}O_6N_4$ Cyclohexyltrinitro-p-(o)-toluidin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 119, 123.

$C_{13}H_{17}O_2N$ Aldehydsäureamid (H. Meerwein) **116**, 257.

$C_{13}H_{17}O_2N_3$ 3,6,8-Trimethyl-chromanon, Semicarbazon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 102.
p-Nitrobenzal-cyclohexyl-hydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 227; (m-Verb. 228).

$C_{13}H_{17}O_3N$ β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydsäure, Oxim (H. Meerwein) **116**, 252.
Aldehydhydroxamsäure (H. Meerwein) **116**, 255.

$C_{13}H_{17}O_3N_3$ Triamino-3,4,5-toluol, Triacetylverb. (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 267.

$C_{13}H_{17}O_4N_3$ Cyclohexyldinitro-[para-meta-ortho]-toluidin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 118, 121, 123.

$C_{13}H_{17}O_5N_3$ o-Carbäthoxaminobenzcarbäthoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 6.

$C_{13}H_{18}ON_2$ o-Oxybenzal-cyclohexyl-hydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 225.

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ Benzal-cyclohexylhydrazonperoxyd (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 223.

$C_{13}H_{19}ON_3$ 2-Cyclohexyl-4-phenyl-semicarbazid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 232.

— 13 IV —

$C_{13}H_{10}O_4N_2S_2$ Saccharin-(phenylsulfonylimid)-3 (A. Klages) **116**, 172.

$C_{13}H_{16}N_2ClJ$ 1,3,4-Trimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. K. Bähr) **116**, 84.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{10}O_2$ Phenyl-cumaranon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 106.

$C_{14}H_{14}O_7$ Triacetyl-3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketon (F. Mauthner) **115**, 141.

$C_{14}H_{16}O_5$ β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-keto-n-propylmalonsäure (H. Meerwein) **116**, 250.

$C_{14}H_{18}O_3$ o-Isobutyro-as. m-xylenol, Acetylverb. (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 101.

β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutar-aldehydsäure, Methylester (H. Meerwein) **116**, 253.

α,γ,γ-Trimethyl-β phenyl-δ-oxy-n-valerolacton (H. Meerwein) **116**, 261.

— 14 III —

$C_{14}H_{10}ON_4$ 3-Benzylidenaminobenzazimid (G. Heller u. A. Siller) **116**, 15.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$ Chloressigsäure-o-oxydiphenylester (K. v. Auwers, H. Baum u. Lorenz) **115**, 106.

$C_{14}H_{11}O_6N_3$ 4,6-[2,6]-Dinitro-3-methoxybenzoesäure, Anilid (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 28.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ Benzyliden-o-hydrazinobenzoesäure (G. Heller u. A. Siller) **116**, 16.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$ 4,6-[2,6]-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd-Phenylhydrazon (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 21, 29.

$C_{14}H_{18}O_4N_3$ 3,5-Dioxyphenyl-1-methylketon, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **115**, 277.

3-Oxy-5-methoxy-1-benzaldehyd, Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **116**, 319.

$C_{14}H_{13}O_5N_3$ 3,4,5-Trioxyphenyl-1-methylketon, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **115**, 140.

$C_{14}H_{14}O_2N_8$ Phenyl-triazen-carbonsäure, sek. Hydrazid (A. Bertho) **116**, 111.

$C_{14}H_{15}O_5Cl$ o-[α-Oxy-isobutyro]-p-chlor-phenol, Diacetylverb. (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 91.

$C_{14}H_{15}O_9N_5$ Diäthoxypyrimidin, Pikrat (W. Winkelmann) **115**, 312.

$C_{14}H_{16}O_4N_2$ o-Oxybenzal-N-amino-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure-äthylester (A. Darapsky) **116**, 158.

$C_{14}H_{19}O_3N$ α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-glutar-aldehydsäureoxim (H. Meerwein) **116**, 264.

$C_{14}H_{20}ON_2$ as-Cyclohexyl-phenyl-hydrazin, Acetylverb. (M. Busch u. G. Haase) **115**, 190.

Anisal-cyclohexylhydrazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 224.

$C_{14}H_{20}O_3N_2$ Anisal-cyclohexylhydrazonperoxyd (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 225.

α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-glutaraldehyd-hydroxamsäureoxim (H. Meerwein) **116**, 265.

— 14 IV —

$C_{14}H_{10}O_4Cl_2Zr$ Zirkon-disalicylaldehyd-chlorid (G. Jantsch) **115**, 19.
$C_{14}H_{10}O_6N_2S_2$ Saccharin-o-phenylsulfonylimid-carbonsäure (A. Klages) **116**, 173.
$C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$ Saccharin-(o(p)-tolylsulfonylimid)-3 (A. Klages) **116**, 169, 172.
$C_{14}H_{12}O_4Cl_4Zr$ Zirkonchlorid-Salcylaldehyd, Additionsverb. (G. Jantsch) **115**, 19.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{16}O_4$ Dilacton d. methylierten Aldehyd-dicarbonsäure (H. Meerwein) **116**, 261.

$C_{15}H_{18}O_4$ β,β-Dimethyl-[2-acetoxy-3-methylbenzoyl]-aceton oder 2,3,3,8-Tetramethyl-2-acetoxy-chromanon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 95.
β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydsäure, Pseudoacetylverb. (H. Meerwein) **116**, 254.

$C_{15}H_{20}O_3$ α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-oxy-n-valerolacton (H. Meerwein) **116**, 267.

— 15 III —

$C_{15}H_{13}O_4N_3$ Acetopiperon, Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **116**, 324.
$C_{15}H_{15}O_4N$ Acridinsäureanhydrid, Diäthylester (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 51.
$C_{15}H_{21}ON$ Acetylcyclohexylparatoluidin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 117.
$C_{15}H_{21}O_3N$ Piperidinoalkohol aus Isosafroloxyd u. Piperidin (H. Krassusky u. T. Kussner) **115**, 333.
α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethylglutaraldehydsäureoxim (H. Meerwein) **116**, 268.
Anhydrid d. α-Äthyl-β-phenyl γ,γ-dimethylglutaraldehydhydroxamsäure (H. Meerwein) **116**, 268.
$C_{15}H_{21}N_2Cl$ Cinnamal-cyclohexylhydrazon-hydrochlorid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 228.
$C_{15}H_{22}O_8N_4$ Piperidinotrimethylcarbinol, Pikrat (K. Krassusky u. K. Kossenko) **115**, 330.
$C_{15}H_{23}O_2N_3$ Dimethylaminobenzal-cyclohexyl-hydrazonperoxyd (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 226.

— 15 IV —

$C_{15}H_{14}O_4N_2S_2$ Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3, Methyläther (A. Klages) **116**, 170.
$C_{15}H_{21}O_6ClZr$ Zirkon-triacetylaceton-chlorid (G. Jantsch) **115**, 17.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{14}O_2$ p,p'-Diacetyldiphenyl (H. Finger u. W. Schott) **115**, 290.
$C_{16}H_{15}Br_3$ 1,1-p,p'-Ditolyl-2,2,2-tribromäthan (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 347.
$C_{16}H_{20}O_4$ α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-p-oxy-valerolacton, Acetylverb. (H. Meerwein) **116**, 263.
$C_{16}H_{20}O_5$ β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-keto-n-propyl-malonsäuremethylester (H. Meerwein) **116**, 249.
$C_{16}H_{20}N_2$ Cyclohexyl-β-naphthyl-hydrazin (M. Busch u. A. Becker) **116**, 38.

— 16 III —

$C_{16}H_{12}ON_2$ Chinolin-monocarbonsäure, Anilid (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 56.

$C_{16}H_{12}O_7N_2$ β-4,6-Dinitro-3-methoxy-α-phenylzimtsäure (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 29.
2,6-Dinitro-3-methoxyphenylzimtsäure (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 33.

$C_{16}H_{13}N_4Cl$ Dianilidochlorpyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 308.

$C_{16}H_{17}O_4N_3$ 3,5-Dimethoxyphenyl-1-methylketon, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **115**, 277.

$C_{16}H_{19}ON_3$ Äthyl-1-tolyl-1-phenyl-4-semicarbazid (R. Stollé) **116**, 204.

$C_{16}H_{24}O_8N_4$ Piperidinoäthyldimethylcarbinol, Pikrat (K. Krassusky u. K. Kossenko) **115**, 329.

— 16 IV —

$C_{16}H_{14}O_6Cl_2Zr$ Zirkon-disalicylsäureester-chlorid (G. Jantsch) **115**, 20.

$C_{16}H_{16}O_2Cl_4Zr$ Zirkon + Acetophenon (G. Jantsch) **115**, 13.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{14}O_2$ 2-Phenylmethylen-5-methoxy-indanon-1 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 377.

$C_{17}H_{14}O_3$ Dioxydibenzalaceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 336.

$C_{17}H_{18}O_3$ p,p'-Diäthoxybenzophenon (K. Brand u. O. Horn) **115**, 372.

$C_{17}H_{22}O_5$ β-Phenyl-α,γ,γ-trimethyl-δ-keto-n-propyl-malonsäuremethylester (H. Meerwein) **116**, 260.

— 17 III —

$C_{17}H_{10}O_2N_2$ Acridinsäure, Phenylimid (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 55.

$C_{17}H_{12}O_3N_2$ 3-Aminobenzazimid (G. Heller u. A. Siller) **116**, 15.
β-Naphtholbenzol-p-carbonsäure (G. Heller u. A. Siller) **116**, 16.
Acridinsäureanhydrid, saures Anilid (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 55.

$C_{17}H_{16}ON_2$ Benzal-N-amino-α'-phenyl-α-pyrridon (A. Darapsky) **116**, 141.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ o-Oxybenzal-N-amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 141.

$C_{17}H_{17}O_4N_3$ o-Benzoylaminobenzcarbäthoxyhydrazid (G. Heller) **116**, 8.

$C_{17}H_{19}O_5N_3$ 3,4,5-Trimethoxy-phenyl-1-methylketon, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **115**, 141.

$C_{17}H_{20}ON_2$ o-Isobutyro-p-kresol, Phenylhydrazon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 100.

$C_{17}H_{24}O_2N_2$ Diacetyl-cyclohexyl-o-tolyl-hydrazin (M. Busch u. G. Haase) **115**, 196.

— 17 IV —

$C_{17}H_{17}ON_3S$ Thioharnstoff aus N-Amino-α'-phenyl-α-pyrrolidon u. Phenylsenföl (A. Darapsky) **116**, 147.

$C_{17}H_{21}O_4N_2Cl$ p_2-Tetramethyl-diamino-benzhydrol, Perchlorat (W. Madelung u. Fr. Völkel) **115**, 39.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{16}O_4$ p-Feruloyl-acetophenon (H. Finger u. W. Schott) **115**, 284.
Salicylidenvanillal-Aceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 334.

$C_{18}H_{21}N_3$ Cyclohexylamino-azobenzal (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 114.

$C_{18}H_{24}O_5$ α-Äthyl-β-phenyl-γ,γ-dimethyl-δ-keto-n-propylmalonsäuremethylester (H. Meerwein) **116**, 260.

— 18 III —

$C_{18}H_{11}O_3N$ 9-Furfural-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 330.

$C_{18}H_{12}O_8N_4$ 6,6′-Dinitro-5,5′-dimethoxyindigo (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 23.
4,4′-Dinitro-5,5′[7,7′]-dimethoxyindigo (J. Tröger u. Cl. Eicker) **116**, 30.

$C_{18}H_{12}O_3P_2$ o-Phenylen-phosphat (L. Anschütz u. W. Broeker) **115**, 384.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ p-Methoxybenzal-N-amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon (A. Darapsky) **116**, 142.

$C_{18}H_{20}O_2N_4$ p-Nitro-cylohexylamino-azobenzol (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 115.
Methyl-o-tolyl-hydrazin, unsym., Carbonylverb. (R. Stollé) **116**, 200.

$C_{18}H_{22}N_3Cl$ Cyclohexylamino-azobenzol, salzsaur. (Gelbes u. violettes Salz) (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 114.

— 18 IV —

$C_{18}H_{15}O_3ClZr$ Zirkontriphenolatchlorid (G. Jantsch) **115**, 15.

$C_{18}H_{18}O_6Cl_2Zr$ Zirkon-dimandelsäureester-chlorid (G. Jantsch) **115**, 18.
Zirkon-di-päonol-chlorid (G. Jantsch) **115**, 22.

$C_{18}H_{20}O_6Cl_4Zr$ Zirkonchlorid-Mandelsäureester, Additionsverb. (G. Jantsch) **115**, 18.

$C_{18}H_{21}O_2NS$ Phenylsulfo-cyclohexyl-anilin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 111.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{17}N_5$ (Dimethyl-2,5-benzimidazol)-7-azo-(amino-2′-naphthalin)-1′ (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 272.

$C_{19}H_{18}O_3$ Divanillal-Aceton (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 340.

$C_{19}H_{18}O_6$ 4′,5′-Oxymethylen-3,4,5-trimethoxychalkon (F. Mauthner) **116**, 324.

$C_{19}H_{22}O_2$ α,α-Dimethyl-β,δ-diphenyl-δ-oxy-n-valeraldehyd (H. Meerwein) **116**, 271.

$C_{19}H_{22}N_2$ Benzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 192.

$C_{19}H_{23}N_3$ Cyclohexylmethylaminoazobenzol (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 125.

— 19 III —

$C_{19}H_{16}ON_4$ (Dimethyl-2,5-benzimidazol)-7-azo-(oxy-2′-naphthalin)-1′ (H. Lindemann u. H. Krause) **115**, 273.

$C_{19}H_{18}ON_2$ Cinnamyliden-N-amino-α′-phenyl-α-pyrrolidon (A. Daraps-ky) **116**, 142.

$C_{19}H_{19}O_2N$ p-(p-Dimethylamino-cinnamoyl)-acetophenon (H. Finger u. W. Schott) **115**, 291.

$C_{19}H_{19}O_2Br$ α,α-Dimethyl-β,δ-diphenyl-γ-brom-δ-keto-n-valeraldehyd (H. Meerwein) **116**, 270.

$C_{19}H_{21}O_2N_3$ Metanitrobenzalcyclohexylphenylhydrazon (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 113; m-(p)-Verb. (M. Busch u. G. Haase) **115**, 192/93.

$C_{19}H_{22}ON_2$ as-Cyclohexyl-phenyl-hydrazin, Benzoylverb. (M. Busch u. G. Haase) **115**, 190.

o-Oxybenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 193.

$C_{19}H_{22}O_2N_2$ β-Phenyl-γ,γ-dimethyl-glutaraldehydsäure, Phenylhydrazon (H. Meerwein) **116**, 252.

$C_{19}H_{23}ON_3$ 1-Cyclohexyl-phenyl-4-phenyl-semicarbazid (M. Busch u. G. Haase) **115**, 191.

$C_{19}H_{23}N_3S$ 1-Cyclohexyl-phenyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (M. Busch u. G. Haase) **115**, 191.

$C_{19}H_{24}ON_2$ p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-vinyl-carbinol (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 43.

— 19 IV —

$C_{19}H_{21}ON_2Cl$ Cyclohexyl-parachlorphenyl-hydrazin, Benzoylverb. (M. Busch u. A. Becker) **116**, 37.

$C_{19}H_{23}O_3N_3S$ Cyclohexylmethylaminoazobenzol, Sulfosäure (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 125.

$C_{19}H_{23}O_4N_2Cl$ p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-vinyl-carboniumperchlorat (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 43.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{18}O_5$ p-(Acetylferuloyl)-acetophenon (H. Finger u. W. Schott) **115**, 285.

$C_{20}H_{22}O_2$ 2-Methoxy-3,3-dimethyl-4,6-diphenyl-3,4-dihydro-1,2-pyran (H. Meerwein) **116**, 272.

$C_{20}H_{24}O_2$ 2-Methoxy-3,3-dimethyl-4,6-diphenyl-tetrahydropyran (H. Meerwein) **116**, 273.

$C_{20}H_{24}N_2$ Acetophenon-cyclohexyl-phenyl-hydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 194.

— 20 III —

$C_{20}H_{13}O_2N$ 9-Benzal-2-Nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 326.

$C_{20}H_{22}O_2N_2$ Dibenzoyl-cyclohexylhydrazin (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 230.

$C_{20}H_{23}ON$ Benzoyl-cyclohexyl-p-(m,p)-toluidin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 118, 120, 122.

$C_{20}H_{23}ON_3$ Benzal-cyclohexyl-phenyl-semicarbazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 233.

$C_{20}H_{23}O_2N_3$ o-(m,p)-Nitrobenzal-cyclohexyl-o-(p)-tolyl-hydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 196/97, 200.

$C_{20}H_{23}N_3S$ Benzal-cyclohexyl-phenyl-thiosemicarbazon (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 234.

$C_{20}H_{24}ON_2$ as. Cyclohexyl-m-(p)-tolyl-hydrazin, Benzoylverb. (M. Busch u. G. Haase) **115**, 198.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ α,γ,γ-Trimethyl-β-phenyl-glutaraldehydsäure-phenylhydrazid (H. Meerwein) **115**, 266; Phenylhydrazoncarbonsäure 266.

$C_{20}H_{24}O_2N_4$ Cyclohexylhydrazin-dicarbonanilid (M. Busch u. K. Linsenmeier) **115**, 232.
Äthyl-o-tolylhydrazin, unsym., Carbonylverb. (R. Stollé) **116**, 202.

— 20 IV —

$C_{20}H_{12}O_2NCl$ 9-o-Chlorbenzal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 329.

$H_{20}H_{12}O_2NBr$ 9-m-Brombenzal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 329.

$C_{20}H_{12}O_2NJ$ 9-m-Jodbenzal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 329.

$C_{20}H_{16}O_4N_2S_2$ Saccharin-(phenylsulfonylimid)-3, Benzylester (A. Klages) **116**, 172.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{18}O_2$ Diphenylessigsäure-p-kresylester (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 105.

$C_{21}H_{24}N_2$ Zimtaldehyd-cyclohexyl-phenyl-hydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 193.

$C_{21}H_{27}N_3$ p-Dimethylaminobenzal-cyclohexyl-phenyl-hydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 193.

— 21 III —

$C_{21}H_{13}O_4N$ 9-Piperonal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 328.

$C_{21}H_{15}O_2N$ 9-p-Methylbenzal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 327.

$C_{21}H_{15}O_3N$ 9-o-(p)-Methoxybenzal-2 nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 327.

$C_{21}H_{15}O_{16}As$ Trigalloylarsensäure (Leo F. Iljin) **115**, 6.

$C_{21}H_{24}O_{10}N_4$ Piperidinoalkohol aus Isosafroloxyd und Piperidin, Pikrat (K. Krassusky u. T. Kussner) **115**, 334.

$C_{21}H_{30}ON_2$ p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-tertiärbutylcarbinol (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 40.

— 21 IV —

$C_{21}H_{16}O_6N_2S_2$ Saccharin-(o-tolylsulfonylimid)-3-ameisenphenylester (A. Klages) **116**, 172.

$C_{21}H_{18}O_4N_2S_2$ Saccharin-(o(p)-tolylsulfonylimid)-3-benzyläther (A. Klages) **116**, 171, 172.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{19}N_5$ 2,4,6-Trianilidopyrimidin (W. Winkelmann) **115**, 308.

$C_{22}H_{20}O_6$ Salicylidenvanillal-Aceton, Diacetylderivat (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 335.

$C_{22}H_{23}N_3$ Cyclohexylaminobenzol-azo-β-naphthalin (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 115.

$C_{22}H_{29}N_3$ p-Dimethylaminobenzaldehyd-cyclohexyl-o-tolylhydrazon (M. Busch u. G. Haase) **115**, 197.

— 22 III —

$C_{22}H_{15}O_2N$ 9-Cinnamal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 329.

$C_{22}H_{17}O_3N$ 9-o(p)-Äthoxybenzal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 328.

$C_{22}H_{17}O_4N$ 9-3,4-Dimethoxybenzal-2-nitro-fluoren (J. Loevenich u. A. Loeser) **116**, 328.
$C_{22}H_{20}O_5N_4$ 2-Oxy-3,5-dimethyl-phenyl-glyoxylaldehyd, p,p'-Dinitro-osazon (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 103.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{22}O_2$ Dibenzylessigsäure-p-kresylester (K. v. Auwers, H. Baum u. H. Lorenz) **115**, 105.
$C_{23}H_{24}N_2$ Benzal-cyclohexyl-β-naphthyl-hydrazon (M. Busch u. A. Becker) **116**, 38.

— 23 III —

$C_{23}H_{17}O_2N_3$ Acridinsäureanhydrid, Dianilid (L. Hozer u. St. von Niementowski) **116**, 55.
$C_{23}H_{22}O_7Br_4$ Divanillalaceton, Tetrabromid d. Diacetats (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 343.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{32}N_4$ Dicyclohexyl-diphenyl-tetrazen (M. Busch u. G. Haase) **115**, 192.

— 24 III —

$C_{24}H_{20}O_4Zr$ Zirkontetraphenolat (G. Jantsch) **115**, 15.
$C_{24}H_{21}O_{16}As$ Trigalloylarsensäuremethyläther (Leo F. Iljin) **115**, 3.
$C_{24}H_{28}ON_2$ p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-benzyl-carbinol (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 40.
$C_{24}H_{28}O_2N_2$ p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-phenylglykol (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 44.

— 24 IV —

$C_{24}H_{21}O_9ClZr$ Zirkon-trisalicylsäureester-chlorid (G. Jantsch) **115**, 21.
$C_{24}H_{27}O_5N_2Cl$ p_2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-oxybenzyl-carbonium-perchlorat (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 44.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{28}ON_4$ Aldehydsäurephenylhydrazid, Phenylhydrazon (H. Meerwein) **116**, 256.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{18}O_6$ p-Di-(methylenätherdioxycinnamoyl)-benzol (H. Finger u. W. Schott) **115**, 287.
$C_{26}H_{22}O_6$ p-Diferuloylbenzol (H. Finger u. W. Schott) **115**, 286.
$C_{26}H_{36}N_4$ Di-cyclohexyl-p-tolyl-tetrazen (M. Busch u. G. Haase) **115**, 200.

— 26 III —

$C_{26}H_{20}O_6Br_2$ p-Di-(5-bromferuloyl)-benzol (H. Finger u. W. Schott) **116**, 286.
$C_{26}H_{20}O_6Br_6$ p-Diferuloylbenzol, Bromadditionsprodukt (?) (H. Finger u. W. Schott) **115**, 287.
$C_{26}H_{22}O_{12}S_2$ p-Di-(5-sulfoferuloyl)-benzol (H. Finger u. W. Schott) **115**, 289.

$C_{26}H_{36}O_4N_4$ Cyclohexylanilin, oxalsaures (M. Busch u. F. Gebelein) **115**, 111.

— 26 IV —

$C_{26}H_{20}O_2Cl_4Zr$ Zirkonchlorid + Benzophenon (G. Jantsch) **115**, 13.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{28}O_2N_2$ Dibenzoyl-cyclohexyl-o-tolyl-hydrazin (M. Busch u. G. Haase) **115**, 195.

— 27 IV —

$C_{27}H_{27}O_9ClZr$ Zirkon-tripäonol-chlorid (G. Jantsch) **115**, 22.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{20}O_8Zr$ Zirkonbenzoat (G. Jantsch) **115**, 14.

— 28 IV —

$C_{28}H_{24}O_4Cl_4Zr$ Zirkonchlorid-Benzoin, Anlagerungsprodukt (G. Jantsch) **115**, 22.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{26}O_8$ p-Di-(acetylferuloyl)-benzol (H. Finger u. W. Schott) **115**, 286.

— 30 III —

$C_{30}H_{33}O_{16}As$ Trigalloylarsensäuremethylester, methyliert (Leo F. Iljin) **115**, 5.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{28}$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 344.
1-p-Tolyl-3-p,p′-ditolylmethylen-5-methylinden (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 345.

$C_{32}H_{24}O_6$ Salicylidenvanillal-Aceton, Dibenzoylderivat (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 335.

$C_{32}H_{26}O_6$ p,p′-Diferuloyldiphenyl (H. Finger u. W. Schott) **115**, 290.

$C_{32}H_{30}Cl_2$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dichlorbuten-2 (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 341, 342.

$C_{32}H_{30}Cl_4$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 339.

$C_{32}H_{30}Br_2$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,3-dibrombuten-2 (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 350.

$C_{32}H_{30}Br_4$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetratolyl-2,2,3,3-tetrabrombutan (K. Brand u. G. Wendel) **115**, 348.

— 32 III —

$C_{32}H_{26}O_{12}S_2$ p,p′-Di-(5-sulfoferuloyl)-diphenyl (H. Finger u. W. Schott) **115**, 291.

C_{33}-Gruppe

$C_{33}H_{26}O_7$ Divanillalaceton, Dibenzoylderivat (E. Glaser u. E. Tramer) **116**, 343.

C_{36}-Gruppe

$C_{36}H_{36}O_4$ 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butatrien-1,2,3 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 369.

$C_{36}H_{36}O_4$ 1-p-Phenetyl-3-p,p'-diphenetylmethylen-5-äthoxy-inden (K. Brand u. O. Horn) **115**, 370.

$C_{36}H_{38}O_4$? (K. Brand u. O. Horn) **115**, 373.
1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutadien-1,3 (K. Brand u. O. Horn) **115**, 378.

$C_{36}H_{42}O_4$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutan (K. Brand u. O. Horn) **115**, 372.

— 36 III —

$C_{36}H_{38}O_4Cl_2$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dichlorbuten (K. Brand u. O. Horn) **115**, 366.

$C_{36}H_{38}O_4Cl_4$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,2,3,3-tetrachlorbutan (K. Brand u. O. Horn) **115**, 366.

C_{54}-Gruppe

$C_{54}H_{67}O_4N_6Cl$ Farbsalz aus as-p_2-Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen (W. Madelung u. Fr. Völker) **115**, 42.

C_{72}-Gruppe

$C_{72}H_{72}O_8$ 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butatrien-1,2,3, umgewan-gewandelt durch Licht (K. Brand u. O. Horn) **115**, 371.

CHEMICAL LIBRARY
OCT 14 1927

1927 No. 10 bis 12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 116

ZEHNTES BIS ZWÖLFTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im August 1927

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie und aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

C. Weygand: Über die Salzbildung von 1,3-Diketonen. II. Mitteilung: Alkali- und Erdalkalisalze des Benzoylacetons. Experimentell bearbeitet mit H. Forkel 293

F. W. Klingstedt und E. Sundström: Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung des Thymols 307

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese eines neuen Resorcylaldehyds . . . 314

F. Mauthner: Über eine neue Synthese des Acetopiperons . . . 321

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Joseph Loevenich und Arnold Loeser: Kondensationen von 2-Nitrofluoren mit aromatischen Aldehyden 325

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Pharmakognost. Instituts der Universität Wien.

Erhard Glaser und Erwin Tramer: Über neue Kondensationsprodukte des Vanillins und des Salicylaldehyds mit Aceton und über den Mechanismus dieser Kondensationen 331

Berichtigungen 346

Autorenregister 347

Sachregister 351

Formelregister 361

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für das Jahr 1926

72. Jahrgang

Von

Prof. Dr. B. Rassow und **Dr. A. Loesche**
Leipzig Leipzig

(Jahrgang 1—25 v. R. v. Wagner, Jahrgang 26—56 v. Ferd. Fischer)

1. Abteilung: **Unorganischer Teil.** VI, 592 Seiten mit 174 Abbildungen. 1927. 8°. Rm. 34.—, geb. Rm. 37.—

2. Abteilung: **Organischer Teil.** IV, 649 Seiten mit 71 Abbildungen. 1927. 8°. Rm 34.—, geb. Rm. 37.—

Mit gewohnter Pünktlichkeit sind wieder die „Jahresberichte für Chemische Technologie" für das Jahr 1926 erschienen. Seit Jahrzehnten ist dieses Werk führend auf diesem Gebiete; sind doch in demselben die Fortschritte der gesamten chemischen Technologie festgelegt!

Die Berichte bergen eine Fülle von Wissen in Literatur und Patentwesen in übersichtlicher Weise für alle Industrien. Staatlichen, städtischen und privaten chemisch-technischen und verwandten Betrieben dürfte die Anschaffung dieses Werkes dringend empfohlen werden.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Lehrbuch der Thermostatik

d. h. des thermischen Gleichgewichtes materieller Systeme

Von

J. D. van der Waals
weil. Professor an der Universität Amsterdam

Erster Teil: **Allgemeine Thermostatik**

Nach Vorlesungen von Prof. Dr. J. D. van der Waals
bearbeitet von Dr. Ph. Kohnstamm
Professor an der Universität Amsterdam

Zugleich dritte Auflage des Lehrbuchs der Thermodynamik derselben Verfasser

XVI, 390 Seiten mit 38 Abbildungen im Text. 1927. 8°
Rm. 22.—, geb. Rm. 24.—

Der zweite Teil des Werkes erscheint im Spätsommer 1927

Inhalt: Einleitung. — Die allgemeine Theorie der Zustandsgleichung und das Gleichgewicht materieller Systeme. — Der erste Hauptsatz und seine Anwendungen. — Der zweite Hauptsatz und seine Anwendungen. — Das Gleichgewichtsprinzip und seine Anwendung auf Systeme mit unveränderlichen Molekülen. — Systeme und Molekülumwandlungen. — Einwirkung äußerer Kräfte. — Thermodynamische Theorie der Kapillarität.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Denkmethoden der Chemie

Von Dr. phil., Dr. med. h. c. **Georg [illegible]**
o. Professor der physikal. Chemie u. Elektrochemie an der Techn. Hochschule in Karlsruhe

54 Seiten. 1923. Rm. 1.20

Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht: Die Schrift, eine Rektoratsrede, ist nach Form und Inhalt eine herrliche Leistung. Es handelt sich bei den „Denkmethoden" nicht etwa um logische oder methodologische Erörterungen, sondern vielmehr um die Klarlegung der Wege, die das menschliche Denken einschlagen mußte, um dem gewaltigen Problem der Wirksamkeit der chemischen Elemente allmählich beizukommen. O. Ohmann.

Die Entwicklung der chemischen Industrie

Acht Vorträge, gehalten auf dem dritten Hochschulkurs zu Bukarest im Frühjahr 1918

Von Dr. phil. **Richard Lorenz**
o. Professor an der Universität Frankfurt a. M.
Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Metallurgie

VIII, 207 Seiten. 1919. Kart. Rm. 5.50

(Bildet Naturwissenschaftliche Vorträge, Bd. 1)

Literarisches Zentralblatt für Deutschland: Lorenz hat in acht Vorträgen einen Überblick über die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie gegeben. Wenn ihm nicht so sehr an der Vollständigkeit des Stoffes, der übrigens in reichem Maße ausgeschöpft ist, als an einer „Einführung in den Geist der Industrie" lag, so kann man wohl sagen, daß ihm das letztere durchaus gelungen ist; man wird das Büchelchen nicht ohne Genuß lesen. In einem Anhange gibt der Verf. eine Literaturübersicht, die es dem Leser ermöglicht, sich über diesen oder jenen Punkt noch eingehender zu unterrichten. Spt.

Über Kolloidchemie

Unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide

Vortrag in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart am 20. September 1906

Von Dr. **Richard Zsigmondy**
o. Professor an der Universität Göttingen

Mit Anmerkungen versehene 2. Auflage

53 Seiten mit 2 farbigen Tafeln. 1925. Steif brosch. Rm. 3.60

Physikalische Zeitschrift: Der bekannte Verf. schreibt in der Einleitung zu diesem, nach 18 Jahren neuaufgelegten, Vortrag, es sei ihm selbst interessant gewesen, die damaligen Ausführungen mit dem gegenwärtigen Stande der Kolloidchemie zu vergleichen. Es handelt sich um eine wirklich anziehende und suggestiv geschriebene Skizze des Hauptinhaltes der Kolloidchemie anorganischer Stoffe. L. Ebert.

Handbuch der kosmetischen Chemie

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben

Von Dr.-Ing. **Hans Truttwin**, Prag

2., umgearbeitete und vermehrte Auflage

V, 769 Seiten mit 35 Abb. im Text. 1924. Rm. 37.—, geb. Rm. 40.—

Ärztliche Wochenschrift: Selten kann mit größerer Berechtigung von einem Buche gesagt werden, daß es zur richtigen Zeit kommt und eine fühlbare Lücke ausfüllt, wie von diesem. Das Werk ist durch seinen reichen Inhalt, durch Vorschriften und praktische Anweisungen ein unentbehrliches Hilfsmittel für einen jeden, der sich der Erzeugung der Kosmetici widmen will. Die Anordnung des Buches ist sehr zweckmäßig.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Metzger & Wittig, Leipzig